

EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN ZUR METHANOLSYNTHESE IN SUSPENSIONSPHASE UND DEREN KINETISCHE AUSWERTUNG

Vom Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Wedigo von Wedel

geb. am 28. Juni 1957
in Frankfurt am Main

Oldenburg 1987

EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN ZUR METHANOLSYNTHES
IN SUSPENSIONSPHASE UND DEREN KINETISCHE AUSWERTUNG

Vom Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

genehmigte Dissertation

von Dipl.-Ing. Wedigo von Wedel

geb. am 28. Juni 1957

in Frankfurt am Main

Oldenburg 1987

DANKSAGUNG

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Mai 1984 bis November 1987 im Fachbereich Chemie, Fachrichtung Technische Chemie, der Universität Oldenburg unter Leitung von Prof. Dr. W.-D. Deckwer angefertigt.

Herrn Prof. Deckwer danke ich für die intensive Betreuung der Arbeit. Weiter gilt mein Dank Herrn Prof. J. Weitkamp für die Übernahme des Korreferates.

Meinen Kollegen sei für die vielen ideenreichen Diskussionen gedankt. Auch für die Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten möchte ich, stellvertretend für alle, Frau A. Bremermann danken. Herrn N. Grochert danke ich für die Anfertigung der Zeichnungen und Frau P. Janke für die Übernahme der Schreibarbeiten.

Dankbar erwähnt seien auch die Überlassung von Katalysatoren durch Herrn Prof. W. Kotowski (Institut für schwere organische Synthese, Polen) und die BASF, sowie die Überlassung von Kohlenmonoxid durch die BASF und die Lieferung von Hartparaffin durch die Chemischen Werke Hüls.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die finanzielle Unterstützung gedankt.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ABSTRACT

Es wurden umfangreiche Messungen zur Kinetik der Methanolsynthese an suspendierten Cu/Zn-Katalysatoren bei betriebsnahen Bedingungen und bei kontinuierlichem Synthesegasdurchsatz durchgeführt. Zuvor wurden die Löslichkeiten von H_2 , CO, CO_2 und CH_3OH in dem als Suspensionsmittel eingesetzten Paraffinwax bestimmt. Sie werden in Form temperaturabhängiger Henrykonstanten angegeben.

Die Umsetzung von H_2 und CO zu CH_3OH fand bei Anwesenheit von CO_2 (2 - 5 %) statt. Durch eine bestimmte Meßweise (isosystematisch) konnten die Einflüsse der Partialdrücke von H_2 , CO, CH_3OH und CO_2 auf die Reaktionsgeschwindigkeit einzeln experimentell bestimmt werden. H_2 , CO und CH_3OH müssen demnach in kinetischen Ansätzen berücksichtigt werden. CO_2 zeigte sich bei geringeren Konzentrationen als wenig reaktiv, jedoch wirksam hinsichtlich der Aktivität des Katalysators. Die Konvertierungsreaktion von H_2O und CO zu CO_2 und H_2 befand sich nicht im Gleichgewicht. Daher ließ sich der geringe Wassergehalt im Abgas als Indiz für ein geringes Ausmaß abgelaufener Nebenreaktionen verwenden. Dies wurde durch die Produktanalyse bestätigt.

Die Auswertung der Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen mit Hilfe der nichtlinearen Regression führte auf Potenzansätze für die Bildungs- und Zerfallsreaktion von Methanol. Diese kinetischen Ansätze, entweder über die Partialdrücke der Komponenten H_2 , CO und CH_3OH in der Gasphase oder über deren Konzentrationen in der Flüssigphase formuliert, führen zu statistisch gleichwertigen Beschreibungen der Meßergebnisse, wobei der mittlere Fehler bei nur ca. 11% liegt. Die gebrochenen Exponenten der Potenzansätze deuten auf komplexe physikalisch-chemische Zusammenhänge bei der Methanolsynthese in Suspensionsphase hin (Nichtidealitäten, konkurrierende Adsorption etc.).

Das gesammelte Datenmaterial ließ sich nach Neuanpassung der kinetischen Parameter ebenfalls durch Modelle beschreiben, die von verschiedenen Autoren zur Gasphasensynthese entwickelt wurden. Diesen Modellen liegen unterschiedliche Annahmen über den Reaktionsmechanismus zugrunde. Die Optimierung der kinetischen Parameter führte bei diesen Modellen ebenfalls zu mittleren Fehlern um 11%. Aus diesem Grund konnte keine Modelldiskriminierung durchgeführt werden.

Die entwickelte kinetische Gleichung wurde für Modellrechnungen bei Annahme eines vollständig durchmischten Suspensionsreaktors verwendet.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
ABSTRACT	
1. EINLEITUNG	1
2. THERMODYNAMIK	
2.1 FUGAZITÄTSKOEFFIZIENTEN IN DER GASPHASE	5
2.2 FUGAZITÄTSKOEFFIZIENTEN IN DER FLÜSSIGPHASE	6
2.3 CHEMISCHE THERMODYNAMIK	8
2.3.1 Gleichgewichtsabstand	12
2.3.2 Gleichgewichtsumsatz	14
3. REAKTIONSMECHANISMEN UND KINETISCHE ANSÄTZE AUS DER LITERATUR	
3.1 REAKTIONSMECHANISMEN	16
3.2 GESCHWINDIGKEITSANSÄTZE FÜR DIE METHANOL- BILDUNG	19
3.3 ZUSAMMENFASSUNG	24
4. AUFGABENSTELLUNG	26
5. BESTIMMUNG DER GASLÖSLICHKEITEN	
5.1 MESSMETHODE	29
5.2 APPARATUR	30
5.3 MESSPROGRAMM	32
5.4 MESSDATENAUSWERTUNG	33
5.5 ERGEBNISSE	35
5.6 LITERATURVERGLEICH	39
6. MESSUNG DER REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT	
6.1 VERSUCHSAPPARATUR	43
6.2 KATALYSATOREN	47
6.3 EINSÄTZSTOFFE	48

	Seite
6.4	MESSPROGRAMM 49
6.5	BESCHREIBUNG DER MESSMETHODE FÜR ISOSYSTA- TISCHE MESSUNGEN 51
6.6	MESSDATENAUSWERTUNG 56
6.6.1	Verhältnisse H_2 zu CO (Eingang, Ausgang) Eingangsvolumenstrom, Umsätze und Ver- brauchsverhältnisse 57
6.6.2	Molanteile im Reaktor, Bilanzierung 60
6.6.3	Gelöstgaskonzentration, Reaktionsgeschwin- digkeit, Gleichgewichtsentfernung 65
7.	PHÄNOMENOLOGISCHE DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE
7.1	EINFLUSS DER PARTIALDRÜCKE UND DER TEMPERATUR 68
7.2	SCHEINBARE AKTIVIERUNGSENERGIE DER REAKTIONS- GESCHWINDIGKEIT 77
7.3	DRUCKABHÄNGIGKEIT DER REAKTIONSGESCHWINDIG- KEIT 79
7.4	OPTIMALES VERHÄLTNIS VON H_2 ZU CO 81
7.5	KATALYSATORLEISTUNG 82
8.	QUANTITATIVE AUSWERTUNG
8.1	KINETISCHE AUSWERTUNG DER ISOSYSTATISCHEN MESSUNGEN 84
8.1.1	Allgemeiner kinetischer Ansatz 84
8.1.2	Bildungsrate 85
8.1.3	Zerfallsrate 91
8.1.4	Kinetischer Ausdruck für die Gesamtreaktion 96
8.2	KORRELATION DER SERIEN A UND B 101
8.3	VERGLEICH MIT LITERATURERGEBNISSEN 102
9.	MODELLRECHNUNGEN MIT EINEM SUSPENSIONS- REAKTOR
9.1	HINWEIS AUF DETAILLIERTES MODELL UND KOM- PLEXES SYSTEM VON DIFFERENTIALGLEICHUNGEN 108

	Seite
9.2 EINFACHSTES REAKTORMODELL, RÖHRKESSELVER- HALTEN FÜR GAS UND FLOSSIGKEIT	109
9.3 ERGEBNISSE DER AUSWERTUNG	115
9.3.1 Einstufige Anlage	116
9.3.2 Mehrstufiger Prozeß	124
9.3.3 Regeln zum Technischen Handeln	127
10. ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN	128
11. SYMBOLVERZEICHNIS	133
12. LITERATURVERZEICHNIS	137
ANHANG	
A.1 ÄNDERUNG VON KATALYSATOR UND FLÜSSIGKEIT	141
A.1.1 Meßprogramm	141
A.1.2 Ergebnisse Serie C, Cu/Zn/Al/Mn-Kataly- sator, Paraffinöl BMT-15	143
A.1.3 Serie D ₁ und D ₂ , Cu/Zn/Al/Mn-Katalysator, Vestowax SH-105	144
A.2 ANALYTIK	148
A.3 ZUSAMMENSTELLUNG DER KINETISCHEN KONSTANTEN	151
A.4 DATENTABELLEN ZU DEN SERIEN A, B, C, D ₁ , D ₂	155
A.5 DATENBLATT ZUR METHANOLSYNTHESE (MUSTER)	161

1. EINLEITUNG

Methanol wird seit etwa 60 Jahren und zur Zeit mit einer Jahresweltproduktion von ca. 15 Mio t/a produziert. Die Perspektiven dieses Alkohols als Chemierohstoff, Kraftstoff und bezüglich seiner Verwendung bei der Energiespeicherung und -übertragung wurden kürzlich von Asinger /1/ beschrieben. Danach ist Methanol auch in Zukunft noch ein wichtiger Chemierohstoff, jedoch wird die Bedeutung und damit auch der Bedarf als Motorkraftstoff und sauberer Energieträger für Elektrizitätswerke erheblich steigen.

Methanol kann durch Hydrierung von CO und CO₂ hergestellt werden. Tatsächlich werden CO/H₂-Gemische (Synthesegas) mit einem Zusatz von 3-5 % CO₂ eingesetzt, da CO₂ durch seine Wirkung auf den Katalysator dessen Standzeit und die Methanolausbeute erhöht /2/. Für die Herstellung des Synthesegases bietet sich eine breite Rohstoffbasis, wobei die Kosten je nach Standort und Verfügbarkeit eine entscheidende Rolle spielen. Als Rohstoffe für Synthesegas bieten sich an: Erdgas, Naphta, schwere Mineralölfraktionen, Steinkohle, Braunkohle, Holz, Holzabfälle, Torf und Müll. Da Methanol mit CO und H₂ ein chemisches Gleichgewicht bildet, kann es bei Wahl geeigneter Bedingungen leicht in seine Ausgangssubstanzen zersetzt werden. Damit kann Methanol als besonders hoch komprimiertes Synthesegas verstanden werden. Dies eröffnet eine Vielzahl verschiedener Einsatzmöglichkeiten für Lagerungs- und Transportkonzepte.

Die großtechnische Herstellung von Methanol erfolgt in Festbettreaktoren an heterogenem Katalysator. In den 60er Jahren wurden die zuvor benutzten Zn/Cr-Katalysatoren durch, bereits Ende der 40er Jahre von E. Blasiak entwickelte, Cu/Zn-Katalysatoren abgelöst. Eine Ausnahme bildeten die Japan Gas Chemical und Polen, die schon früher Cu/Zn-Katalysatoren einsetzten /2/. Durch diese Katalysatoren konnte die Synthesetemperatur von 320 - 380°C auf 220 - 270°C gesenkt werden. Dies bietet den Vorteil eines erhöhten thermodynamischen Umsatzes, der Zurückdrängung unerwünschter Nebenreaktionen, wie z.B. der Bildung höherer Alkohole und Kohlenwasserstoffe, und einer geringeren, temperaturbedingten Des-

aktivierung des Katalysators. Wegen der, verglichen mit Zn/Cr-Katalysatoren, hohen Empfindlichkeit von Cu/Zn-Katalysatoren gegen Katalysatorgifte, insbesondere Schwefel, ist jedoch eine Feinreinigung des Synthesegases auf weniger als 0.1 ppm Schwefel erforderlich. Neben patentrechtlichen Erwägungen ist die Entwicklung der Entschwefelungstechnologie ein Grund für die relativ späte allgemeine Verwendung der Cu/Zn-Katalysatoren. Mit der Tendenz zu immer größeren Anlagenkapazitäten und der Entwicklung aktiverer Katalysatoren wird die kostengünstige Abführung der Reaktionswärme, die auf niedrigem Temperaturniveau anfällt, problematisch. Dieser Schwierigkeit wird durch aufwendige Konstruktion der Festbettreaktoren begegnet. Beispiele hierfür sind /1/:

- Der Quenchreaktor, bei dem an bestimmten Stellen des Katalysatorbettes Kaltgas zugegeben wird.
- Der Siederohrreaktor der Firma Lurgi, bei dem die mit Katalysator gefüllten Röhren mit siedendem Wasser umspült werden, dessen Temperatur über den Siededruck eingestellt wird.
- Das Linde-Variobar-Verfahren, bei dem umgekehrt wasserführende Röhren das Katalysatorbett durchziehen.
- Das Kühlsystem nach Haldor Topsøe, wo das Katalysatorbett geteilt wird und zwischen den Stufen Wärmetauscher zur Kühlung des Gasstromes dienen.

Neuentwicklungen auf dem Gebiet der Methanolsynthese konzentrieren sich auf die Wärmeabführung und die Weiterentwicklung der schwefel- und temperaturempfindlichen Cu/Zn-Katalysatoren. Zur Erzielung eines weitgehend isothermen Katalysatorbettes muß dennoch der Umsatz pro Passage der Gase durch den Reaktor auf ca. 6 % begrenzt bleiben. Da der nicht umgesetzte Anteil des Synthesegases im Kreislauf geführt wird, fallen Rekompresseionskosten des Gases an.

Aber auch andere Verfahren als die Zweiphasen-Festbettsynthese werden ebenfalls diskutiert oder entwickelt. Kuczynski et al. führten Experimente mit einem Gas-Feststoff-Feststoff-System durch, wo neben den gasförmigen Reaktanden und dem festen Kata-

lysatorbett noch ein pulverförmiges Adsorptionsmittel zur Aufnahme gebildeten Methanols kontinuierlich zugegeben wurde und durch das Katalysatorbett rieselte /3/.

Besonders im Hinblick auf zu erwartende Großanlagen für die Erzeugung von Energiemethanol ist ein ehemals von Chem Systems vorgeschlagenes Methanolverfahren mit 3 Phasen interessant. Hierbei wird die Synthese an einem Katalysator durchgeführt, der in einem inerten Kohlenwasserstoff suspendiert wird. Bei dieser Verfahrensweise dient die Suspensionsflüssigkeit mit ihrer im Vergleich zu Gasen großen Wärmekapazität zur Aufnahme der Reaktionswärme, die über Wärmetauschereinbauten zur Dampferzeugung benutzt werden kann. Wegen der guten Wärmeabfuhr ist abgesehen vom thermodynamischen Gleichgewichtswert keine Umsatzbegrenzung bei der stark exothermen Reaktion nötig, um den gesamten Katalysator auf optimaler Betriebstemperatur zu halten. Die erforderlichen Reaktoren können einfach konstruiert und mit Wärmetauschereinbauten versehen werden (Blasensäulen-Suspensionsreaktoren). Das Suspensionsverfahren wurde im Rahmen von DOE-Projekten (DOE = U.S. Department of Energy) unter Mitarbeit der Firmen Chem Systems, EPRI und Air Products untersucht /4 - 6/. Es bietet über die bequeme Beherrschung der großen Wärmemengen hinaus noch weitere Vorteile. Eine Gegenüberstellung von Vor- und Nachteilen des Festbettverfahrens und des Suspensionsverfahrens zeigt Tab. 1.1

Tab. 1.1 Vergleich von Festbettverfahren und Suspensionsverfahren zur Herstellung von Methanol

Festbettverfahren	Suspensionsverfahren
Schlechte Wärmeabfuhr durch geringe Wärmekapazität der Gase und geringe äußere Oberfläche der Katalysatorpellets	Gute Wärmeabfuhr durch hohe Wärmekapazität der Suspensionsflüssigkeit und große äußere Oberfläche des pulverisierten Katalysators
Umsatz auf ca. 6 % beschränkt, rel. hohe Kreisgasmenge	Prinzipiell Umsätze bis zum thermodynamischen Gleichgewicht möglich, d.h. geringere Kreisgasmenge

Fortsetzung Tab. 1.1

Aufwendige Reaktorkonstruktion (Quenchreaktor, Rohrreaktor m. Siedekühlung)	Einfacher Reaktor (Blasensäule)
Herunterfahren der Anlage bei Austausch des Katalysators nötig	Katalysatorzugabe während des Prozesses prinzipiell möglich
Evtl. Porendiffusionshemmung bei hochaktiven Katalysatoren, da Pellets im Millimeterbereich	Keine Porendiffusionshemmung, da Pulver im μm -Bereich, aber evtl. äußere Stofftransporthemmung durch Filmdiffusion und Transportwiderstand Gas/Flüssigkeit
Hohe Massenkonzentration des Katalysators im Reaktor	Geringe Massenkonzentration des Katalysators im Reaktor, da Feststoffgehalt der Suspension ca. 20 - 30 Vol.-%
Geringe Rückvermischung im Reaktor	Hohe Rückvermischung der Flüssigphase Verwendung des im Kreislauf geführten Suspensionsmittels als physikalische Senke für Methanol zur Aufrechterhaltung geringer stationärer Methanolkonzentrationen im Reaktor bei hohen Synthesegasumsätzen prinzipiell möglich

Wie Tab. 1.1 erkennen läßt, weist das Suspensionsverfahren natürlich nicht nur Vorteile gegenüber dem Festbettverfahren auf. Hauptnachteil ist die geringere Massenkonzentration des Katalysators und daraus resultierend ein größeres Reaktorvolumen gegenüber dem Festbettreaktor. Diese Nachteile werden jedoch i.a. durch die Vorteile der Reaktionsführung in flüssiger Phase aufgehoben.

2. THERMODYNAMIK

Die Umsetzung von Synthesegas zu Methanol erfolgt nach einer Gleichgewichtsreaktion, wobei der Reaktion im Fall suspendierter Katalysatoren noch ein Lösungsschritt der Gase im Suspensionsmittel vorgelagert ist. Die Desorption von Methanol erfolgt nicht direkt in die Gasphase, sondern ebenfalls über die gelöste Form aus der Flüssigphase. Umfassende thermodynamische Überlegungen müßten daher die Frage nach den Fugazitäten der Stoffe in der Gas- und Flüssigphase, Gleichgewichtslagen von Adsorptionszuständen am Katalysator und von chemischen Gleichgewichten der vorkommenden Reaktionen behandeln. Eine Behandlung dieser sich gegenseitig beeinflussenden Aspekte führt zu einem komplexen System, für das nur wenig Daten vorhanden sind. Daher ist die korrekte thermodynamische Beschreibung der Methanolsynthese in Suspensionsphase an dieser Stelle nicht möglich. Im folgenden werden einige besonders wichtige Punkte behandelt.

2.1 FUGAZITATSKOEFFIZIENTEN IN DER GASPHASE

Allgemein können Fugazitätskoeffizienten reiner Stoffe in der Gasphase aus den kritischen Daten der Stoffe berechnet werden /7/. Die so berechneten Fugazitätskoeffizienten der Gase H_2 , CO , CO_2 und CH_3OH weichen im Druckbereich von 2.0 - 5.5 MPa und im Temperaturbereich von 200 - 250°C bei den praktisch vorkommenden Synthesegaszusammensetzungen nicht wesentlich von eins ab /8/. Von Gemischen aus H_2 , CO und CO_2 ausgehend, wurde von Beenackers et al. /9/ die Gleichgewichtszusammensetzung bei $1.0 < P < 7.5$ MPa und $470 < T < 540$ K experimentell bestimmt. Beim Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit der von den Autoren durchgeführten theoretischen Berechnung bei Verwendung verschiedener Zustandsgleichungen in Tab. 2.1 zeigte sich, daß das ideale Gasgesetz eine gute Beschreibung der Daten liefert. Die Ergebnisse werden in der Form von Gleichgewichtskonstanten der Reaktionsgleichungen (1) und (9) (s. Tab. 2.3, Abschnitt 2.3) verglichen.

Tab. 2.1 weist für das ideale Gasgesetz die zweitbeste Beschreibung bezüglich der im Mittelpunkt des Interesses stehenden Gleichgewichtskonstanten der Reaktion von CO und H_2 zu CH_3OH aus.

Aufgrund dieses Ergebnisses wird für die Fugazitätskoeffizienten der Gase in der Mischung durchgehend ein Wert von eins angenommen.

Tab. 2.1 Relative Varianzen zwischen berechneten und experimentellen Gleichgewichtskonstanten (nach /9/)

Zustandsgleichung	$10^3 \cdot S^2$ (Methanol-gleichgewicht, (1) Tab. 2.3)	$10^3 \cdot S^2$ (Wasser-Gas-Verschiebungsgleichgewicht, (9) Tab. 2.3)
Ideales Gasgesetz	1.40	5.17
Redlich-Kwong	4.54	3.47
Soave-Redlich-Kwong	0.64	3.47
Virialgleichung	7.19	5.05

$$S^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{K_{p,calc} - K_{p,exp}}{K_{p,exp}} \right]^2$$

2.2 FUGAZITÄTSKOEFFIZIENTEN IN DER FLÜSSIGPHASE

Ist für jede Komponente die Stofftransportrate zwischen Gas- und Flüssigphase wesentlich größer als ihre Verbrauchs- bzw. Bildungsgeschwindigkeit durch die Reaktionen, dann stellen sich die multiplen Absorptionsgleichgewichte zwischen Gas- und Flüssigphase schnell ein. Um eine Berechnung der Konzentrationen der einzelnen Komponenten in der Flüssigphase zu ermöglichen, wurden die Löslichkeiten der Gase in der Suspensionsflüssigkeit experimentell bestimmt und als temperaturabhängige Henrykonstanten formuliert (s. Abschnitt 5.). Das Henrysche Gesetz lautet:

$$P_i = He_i \cdot c_{L,i}^* \quad (2.1)$$

Mit P_i = Partialdruck, He_i = Henrykonstante, $c_{L,i}^*$ = Sättigungskonzentration, Index i = Komponente i

Es gilt strenggenommen nur für den Fall einer idealen Lösung. Mit steigendem Molanteil gelöster Substanz kann eine Abweichung vom idealen Verhalten auftreten, und das Henrysche Gesetz muß mit einem Korrekturfaktor für die Komponente i , dem Aktivitätskoeffizienten γ_i , versehen werden.

Lee et al. /10/ bestimmten die Aktivitätskoeffizienten von H_2 , CO , CO_2 , in Mineralöl über Daten von Löslichkeitsmessungen. Zur Korrelation ihrer Daten verwendeten die Autoren eine 2-parametrische Margule-Gleichung (binäres Gemisch). Sie lautet

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \cdot [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] \quad (2.2)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \cdot [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2] \quad (2.3)$$

Index 1: Gelöste Substanz

Index 2: Lösungsmittel

γ : Aktivitätskoeffizient in der Flüssigphase

x : Molanteil

Die Parameter A_{12} und A_{21} wurden /10/ entnommen und auf das System Gas/Vestowax SH-105, einem schwefelarmen Hartparaffin aus der Fischer-Tropsch-Synthese mit einem Schmelzpunkt von ca. $100^\circ C$, übertragen. Dieses Hartparaffin kam als Suspensionsmittel bei den Untersuchungen zur Methanolsynthese in Suspensionsphase zum Einsatz. Zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten der Gase in Vestowax SH-105 wurden zunächst die maximalen Molanteile der vorkommenden Gase, die während der eigenen Versuche zur Ermittlung der Kinetik auftraten, berechnet. Mit diesen Werten können dann über die Gleichungen (2.2) und (2.3) die binären Aktivitätskoeffizienten abgeschätzt werden. Einen Überblick über die Molanteile und die binären Aktivitätskoeffizienten gibt Tab. 2.2. Die Molanteile wurden über die experimentell bestimmten Henrykonstanten der Komponenten in Vestowax SH-105 (s. Abschnitt 5.5), die Dichte und die mittlere Molmasse des Paraffins (ca. 700 g/mol) berechnet.

Tab. 2.2 Maximale Molanteile gelöster Gase und nach Gl. (2.2) und (2.3) berechnete Aktivitätskoeffizienten des Systems Gas/Vestowax SH-105, $T = 513 \text{ K}$

Gas	$P_{\max}/\text{MPa}$	$x_{\max}$	γ_1 (Gas)	γ_2 (Vestowax)
H_2	3.0	0.091	1.162	0.993
CO	2.4	0.088	1.075	0.995
CO_2	0.12	0.0113	0.880	1.00

Tab. 2.2 verdeutlicht, daß die maximalen Molanteile der Komponenten in der Flüssigphase unter 0.1 liegen. Für die in der Tabelle angegebenen Höchstwerte der Molanteile weichen die geschätzten Aktivitätskoeffizienten bis zu 16,2 % von eins und damit von idealen Verhältnissen ab.

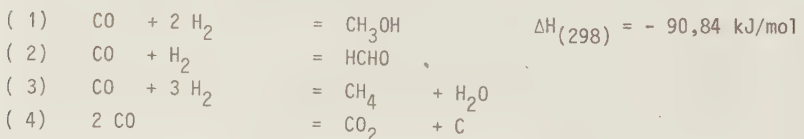
Es ist jedoch zu bedenken, daß die Partialdrücke der einzelnen Komponenten bei den meisten Messungen zur Methanolsynthese wesentlich geringer waren, als die zur Berechnung der Werte in Tab. 2.2 herangezogenen Höchstwerte der Partialdrücke (s. Tab. 6.1 und Abschnitt A.2). Außerdem wurden zur Berechnung der Fugazitätskoeffizienten die Parameter A_{12} und A_{21} aus /10/ auf Vestowax übertragen, was den Werten Näherungscharakter gibt. Die Abweichungen von der Idealität erscheinen aufgrund der obigen Abschätzung nicht groß genug, um den Aufwand ihrer konsequenten Berücksichtigung für die in dieser Arbeit anfallenden Berechnungen zu rechtfertigen, zumal dann auch noch die Fugazitätskoeffizienten des Multikomponentensystems statt der binären Fugazitätskoeffizienten ermittelt werden müßten. Die gegenseitige Beeinflussung der Fugazitäten der Komponenten untereinander ist jedoch einer von Lee et al. durchgeführten Datenanalyse zufolge vernachlässigbar gering.

Aus diesen Gründen wird ideales Verhalten für die gelösten Gase vorausgesetzt. Die Gleichgewichtskonzentrationen der Komponenten wurden daher durchgehend nach dem Henryschen Gesetz mit den experimentelle bestimmten Henrykonstanten (s. Abschnitt 5.5) berechnet.

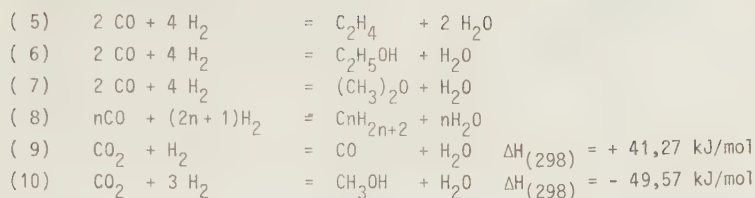
2.3 CHEMISCHE THERMODYNAMIK

Thermodynamisch können in einem Gasgemisch aus CO , H_2 und CO_2 mehrere Reaktionen ablaufen. Diese sind in Tab. 2.3 zusammengefaßt.

Tab. 2.3 Reaktionen im System $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$



Fortsetzung Tab. 2.3



Bei der Methanolsynthese aus Synthesegas ist Reaktion (1) die Zielreaktion. Alle anderen Reaktionen sind nicht erwünschte Nebenreaktionen. Die Boudouard-Reaktion (4) kann besonders nachteilig für den Katalysator sein, da Kohlenstoffablagerungen zu seiner Desaktivierung führen. Aus Tab. 2.2 ist ersichtlich, daß bei allen Reaktionen mit Umsetzung von CO_2 sowie bei allen anderen Nebenreaktionen des CO mit Ausnahme der Reaktionen (2) und (4) Wasser entsteht. Zur Beurteilung der thermodynamischen Begünstigung verschiedener simultan ablaufender Reaktionen kann ein Vergleich der Gleichgewichtskonstanten dienen. In Abb. 2.1 sind die Gleichgewichtskonstanten für die Reaktionen mit Umsetzung von CO in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

Gegenüber der Zielreaktion (1) sind mehrere andere Reaktionen thermodynamisch begünstigt. Aus Abb. 2.1 wird deutlich, daß es wegen der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten der Gleichgewichtskonstanten günstiger ist, bei tieferen Temperaturen zu arbeiten. Insbesondere sind dann die Ethanol- und die Dimethyletherbildung erschwert. Der Ablauf unerwünschter Reaktionen läßt sich jedoch über die Erniedrigung der Temperatur allein nicht vollständig verhindern. Darüberhinaus ist andererseits wegen kinetischer Gesichtspunkte eine möglichst hohe Reaktionstemperatur anzustreben. Die Rußbildung nach Reaktion (4) bleibt über den ganzen Temperaturbereich ein Problem. Ihr kann aus thermodynamischer Sicht nur durch H_2 -Überschuß und CO_2 -Zugabe begegnet werden.

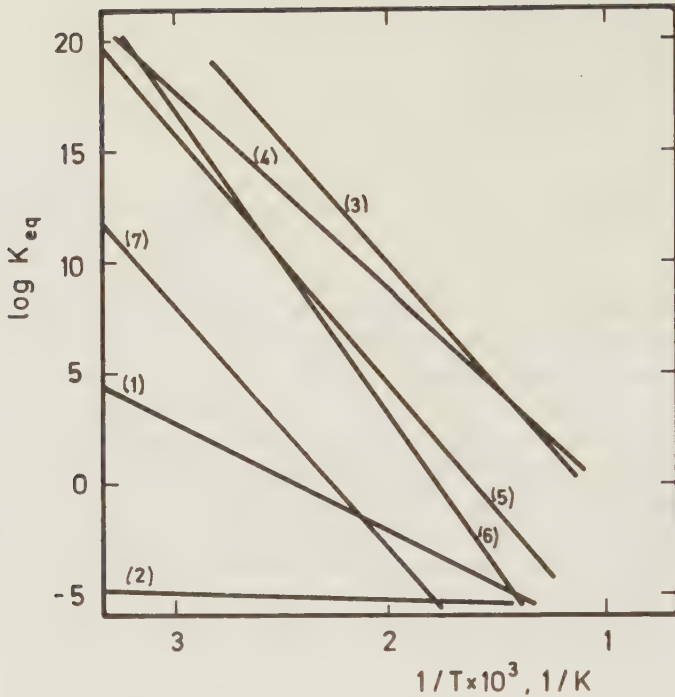


Abb. 2.1 Gleichgewichtskonstanten im System CO/H₂ nach /8/

Eine Vielzahl der möglichen, in Tab. 2.3 aufgeführten Reaktionen erfordern die Verwendung selektiver Katalysatoren für die Methanolsynthese. Da bei allen genannten Nebenreaktionen, außer bei der thermodynamisch wenig begünstigten Reaktion (2) und bei der C-Bildung nach Reaktion (4) Wasser entsteht, bietet sich an, die Wasserbildung während der Synthese als Sammelgröße für ablaufende Nebenreaktionen zu betrachten. Dazu muß allerdings eine Konvertierung des Wassers nach Reaktion (9) ausgeschlossen werden können. Dies kann geschehen, wenn sich die Konvertierungsreaktion (9) nicht im Gleichgewicht befindet, der Katalysator also nicht shift-aktiv ist. Zur Überprüfung wurden experimentelle Daten der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Methanolsynthese in Suspensionsphase herangezogen (s. Abschnitt 6.). Der Gleichge-

wichtspartialdruck von H_2O , $P_{H_2O,eq}$, kann mit der über Partialdrücke formulierten Gleichgewichtskonstanten berechnet werden.

Mit der Gleichgewichtskonstanten

$$K_{p(9)} = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}} \quad (2.4)$$

und der in /9/ angegebenen Funktion zur Berechnung von K_{p9}

$$\log K_{p(9)} = \frac{-2073}{T} + 2,029 \quad (2.5)$$

läßt sich der Gleichgewichtspartialdruck P_{H_2Oeq} berechnen nach

$$P_{H_2Oeq} = \frac{K_{p(9)} \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO}} \quad (2.6)$$

Tab. 2.4 gibt für einige Läufe einen Vergleich gemessener P_{H_2O} mit berechneten Gleichgewichtspartialdrücken P_{H_2Oeq} nach Gl. (2.6).

Tab. 2.4 Vergleich gemessener P_{H_2O} und P_{H_2Oeq} im Reaktor bei
T = 509 K (ausgewählte Läufe der Serie B)

Lauf Nr.	P	P_{H_2O}	$P_{H_2O,eq}$
	kPa	kPa	kPa
51	4941	1.86	0.63
52	3321	0.61	1.46
53	3514	0.41	1.32
55	3824	4.55	1.23
58	3341	2.40	0.36
59	3376	3.17	0.66
60	3520	2.24	2.69
61	3817	2.15	6.31
62	4259	4.64	11.51

Aus Tab. 2.4 wird deutlich, daß die Partialdrücke von H_2O im Reaktor im Vergleich zum Gesamtdruck sehr gering sind. Des weiteren gibt es sowohl positive als auch negative Abweichungen

des gemessenen H_2O -Partialdruckes vom zugehörigen Gleichgewichtswert. Das Ergebnis kann so interpretiert werden, daß bei kleineren experimentell bestimmten Werten die H_2O -Bildung durch Nebenreaktionen sehr gering war und die Wasserbildung nach Reaktion (9) zu langsam verlief, um zur Gleichgewichtseinstellung zu führen. Bei größeren Werten der experimentellen Partialdrücke gegenüber den Gleichgewichtspartialdrücken war die H_2O -Bildung durch Nebenreaktionen schneller als die Gleichgewichtseinstellung der Konvertierungsreaktion (9). Insgesamt folgt daraus, daß es sich bei Reaktion (9) um eine im Vergleich zur Wasserbildung langsam ablaufende Reaktion handeln muß und gebildetes Wasser nicht schnell konvertiert wird. Zu dem gleichen Ergebnis kamen auch Beenackers et al. /9/. Damit eignet sich die H_2O -Bildung im Reaktor als Kenngröße für Nebenreaktionen. Der bei den eigenen Messungen allgemein geringe Wassergehalt im Reaktor ist demzufolge auf die Zurückdrängung von Nebenreaktionen zurückzuführen. Dieses Ergebnis wird auch durch die Produktanalyse gestützt.

2.3.1 Gleichgewichtsabstand

Zur Beurteilung, in welcher Entfernung sich ein reaktionsfähiges Gemisch von seinem chemischen Gleichgewicht bezüglich einer bestimmten Reaktion befindet, kann die dimensionslose Differenz aus Partialdruck und Gleichgewichtspartialdruck der Komponente i mit Berücksichtigung ihres stöchiometrischen Koeffizienten dienen. Diese Größe liefert, für verschiedene Komponenten eines reaktionsfähigen Gemisches formuliert, übereinstimmende Werte. Der Gleichgewichtsabstand bezüglich einer Reaktion wird allgemein eingeführt über

$$\Delta_i = \frac{\nu_i}{|\nu_i|} \cdot \frac{P_{i,eq} - P_i}{P_{i,eq}} \quad (2.7)$$

Der so definierte Gleichgewichtsabstand besitzt im Gleichgewichtsfall den Wert 0 und bei maximaler Entfernung vom Gleichgewicht den Wert 1. Der in Gl. (2.7) vorkommende Gleichgewichtspartialdruck $P_{i,eq}$ der Komponente i kann über die aktuellen Partialdrücke der übrigen Komponenten und die Gleichgewichtskon-

stante der betrachteten Reaktion ausgedrückt werden. In allgemeiner Form:

$$P_{i,eq} = (K_p \cdot \prod_i P_i^{-\nu_i} \cdot \prod_j P_j^{\nu_j})^{1/\nu_i} \quad (2.8)$$

Wird der so eingeführte Gleichgewichtsabstand über CH_3OH und bezüglich der Reaktion (1) formuliert, so ergibt sich

$$\Delta_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1 - \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{K_{p(1)} \cdot P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{CO}}} \quad (2.9)$$

Die Größe $\Delta_{\text{CH}_3\text{OH}}$ gibt die dimensionslose Gleichgewichtsentfernung des Systems ausschließlich bezogen auf die CH_3OH -Bildung nach Reaktionsgleichung (1) an. Alle anderen möglichen Reaktionen werden in diesem Fall vernachlässigt. Diese Größe ist eine reine Rechengröße, die an anderer Stelle dieser Arbeit innerhalb ihrer Grenzen zur Beschreibung von bestimmten Ergebnissen nützlich ist. Insbesondere bei Werten von $\Delta_{\text{CH}_3\text{OH}}$ nahe bei Null lassen sich die langsamen Nebenreaktionen nicht mehr vernachlässigen und die Größe verliert ihren Sinn, da sich nach langer Zeit ein Simultangleichgewicht aller Reaktionen einstellt.

Druckabhängigkeit des Gleichgewichtsabstandes:

Die Methanolbildung nach Reaktion (1) in Tab. 2.1 führt zu einer Volumenabnahme im isothermen und isobaren System. Demzufolge ist die Anwendung höherer Drücke vorteilhaft für die Ausbeute. Dieser Sachverhalt kann über den oben definierten Gleichgewichtsabstand durch Differenzieren der Gl. (2.9) nach dem Druck verdeutlicht werden:

$$\frac{\delta \Delta_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\delta P} = \frac{2 x_{\text{CH}_3\text{OH}}}{K_{p(1)} \cdot x_{\text{H}_2}^2 \cdot x_{\text{CO}}} \cdot \frac{1}{P^3} \quad (2.10)$$

Die Änderung des Gleichgewichtsabstandes bei konstanter Temperatur und konstanten Molanteilen der Komponenten ist positiv und proportional $1/P^3$. Das System entfernt sich bei Drucksteigerung vom Gleichgewicht und die thermodynamische Triebkraft der Reaktion nimmt zu.

2.3.2 Gleichgewichtsumsatz

Über allgemeine thermodynamische Zusammenhänge läßt sich herleiten, daß für die Reaktion (1) gilt:

$$\log K_a = \log K_x - \log K_Y + 2 \log P \quad (2.11)$$

mit

$$K_x = \prod_i x_i^{\nu_i} \quad ; \quad K_Y = \prod_i \gamma_i^{\nu_i} \equiv 1 \quad (\text{vgl. Abschnitt 2.1})$$

Die in der Gleichgewichtskonstante K_x vorkommenden Molanteile x_i lassen sich nach /11/ über die Anfangsmolenbrüche x_i^0 und den CO-Umsatz $X_{\text{CO,eq}}$ formulieren:

$$x_{i,\text{eq}} = \frac{x_i^0 + \nu_i \cdot x_{\text{CO}}^0 \cdot X_{\text{CO,eq}}}{1 - 2 x_{\text{CO}}^0 \cdot X_{\text{CO,eq}}} \quad (2.12)$$

CO: Überschußkomponente

Gl. (2.11), umgeformt nach $\log(K_x)$ und $x_{i,\text{eq}}$, ersetzt nach Gl. (2.12)

$$\sum_i \nu_i \log \left(\frac{x_i^0 + \nu_i x_{\text{CO}}^0 \cdot X_{\text{CO,eq}}}{1 - 2 x_{\text{CO}}^0 \cdot X_{\text{CO,eq}}} \right) = \log K_a + \log K_Y - 2 \log P \quad (2.13)$$

Diese Gleichung erlaubt bei bekannten x_i^0 , P und T im isobaren und isothermen System die Berechnung des Gleichgewichtsumsatzes von CO bezüglich der Reaktion (1). Da $X_{\text{CO,eq}}$ in Gl. (2.13) nicht explizit gegeben ist, muß die Lösung graphisch oder über ein numerisches Lösungsverfahren erfolgen.

Bei Kenntnis des Gleichgewichtsumsatzes $X_{\text{CO,eq}}$ läßt sich über Gl. (2.12) der Gleichgewichtsmolanteil von CH_3OH im Abgas berechnen. Abb. 2.2 gibt den Verlauf der Gleichgewichtskonzentration von CH_3OH im Abgas bei $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}} = 2$ im Eingangsgas in Abhängigkeit des Druckes und der Temperatur wieder. Aus der Abbildung läßt sich entnehmen, daß die Niederdruck-Methanolsynthese ($5.0 < P < 10.0$ MPa) besser bei Temperaturen unter 570 K betrieben wird.

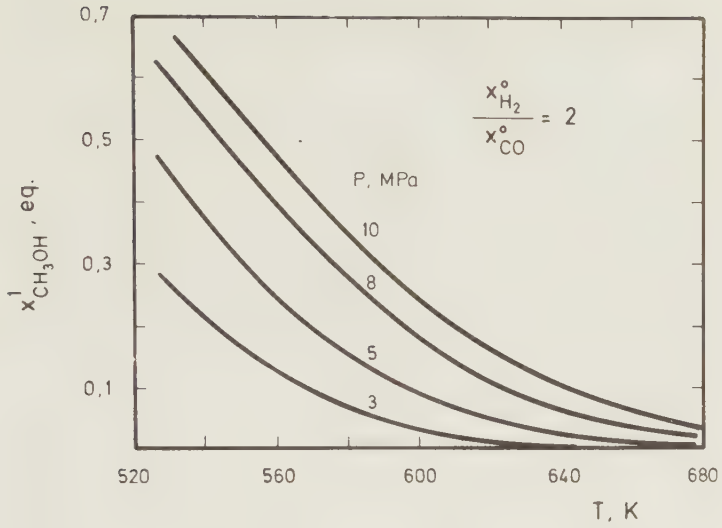
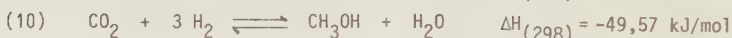
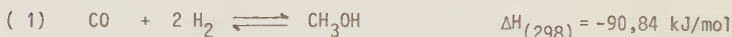


Abb. 2.2 Methanolanteil im Reaktor bei Gleichgewicht von Reaktion (1) (berechnet nach Gl. (2.12))

3. REAKTIONSMCHANISMEN UND KINETISCHE ANSATZE AUS DER LITERATUR

3.1 REAKTIONSMCHANISMEN

Über den Reaktionsmechanismus der Methanolsynthese an Cu/Zn-Katalysatoren existiert eine umfangreiche Literatur, die ein besonders in den letzten Jahren zunehmendes Interesse am Mechanismus der Methanolbildung aus Synthesegasgemischen bekundet. Die genaue Kenntnis des Ablaufs der Reaktion ist allgemein für die Entwicklung neuer Katalysatoren mit dem Ziel erhöhter Selektivität und Ausbeute wichtig. Die Methanolsynthese erfolgt bei Einsatz von Gasgemischen aus H_2 , CO und CO_2 und bei Vernachlässigung aller Nebenprodukte, ausgenommen H_2O , über folgende simultan ablaufende Reaktionen:



Als C-Quelle für CH_3OH können entweder CO oder CO_2 oder beide Stoffe dienen. Wegen des Wasser-Gas-Verschiebungsgleichgewichts nach Reaktionsgleichung (9) und der Methanolzersetzung läßt sich die Frage nach der C-Quelle von CH_3OH nicht generell über einen Vergleich der Verbrauchsgeschwindigkeit von CO bzw. CO_2 mit der Bildungsgeschwindigkeit von CH_3OH beantworten. Aus diesem Grund wurden von mehreren Autoren Untersuchungen zur Methanolsynthese mit radioaktiv markierten Substanzen durchgeführt.

Kung /12/ verwendete $C^{18}O_2$ und schloß, daß die Methanolbildung vorwiegend über CO_2 läuft. Chinchin et al. /13/ führten Versuche mit $^{14}CO_2$ durch und kamen zu der gleichen Schlußfolgerung. Diese Ergebnisse werden gestützt durch die Analyse kinetischer Messungen von Kuznetsov et al. /14/. Dybkjaer /15/ begründet den Syntheseweg über CO_2 mit besonders starker Adsorption von CO_2 am Katalysator. Damit wird die Adsorption von CO am Katalysator unterbunden. Trotz dieser Ergebnisse liegt den meisten der in der Literatur veröffentlichten kinetischen Modellen ein Reaktionsmechanismus zugrunde, der ausschließlich CO als C-Quelle für

CH_3OH berücksichtigt. Die Rolle des im Synthesegas vorhandenen CO_2 beschränkt sich auf die Blockierung aktiver Zentren durch starke Chemisorption und auf den Effekt einer Aktivitätserhaltung des Katalysators. Letzterer wird der oxidierenden Eigenschaft des CO_2 für reduzierte und damit inaktive Zentren des Cu/Zn-Katalysators zugeschrieben.

Eine weitere Gruppe von Autoren nimmt CH_3OH -Bildung über CO und CO_2 an. Zu diesem Schluß gelangten Liu et al. /16/ durch Untersuchungen mit C^{18}O_2 . Denise und Sneed /17/, Klier et al. /18/ und Beenackers et al. /9/ kamen ebenfalls zu dieser Annahme durch Auswertung kinetischer Messungen.

Die Auswertung der Literatur führt zu widersprüchlichen Vorstellungen über den Mechanismus der CH_3OH -Bildung aus $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ -Gemischen. Für eine Bevorzugung entweder von CO oder von CO_2 zur CH_3OH -Bildung sind offensichtlich die Synthesebedingungen einflußnehmend. Vedage et al. /19/ führten Versuche mit D_2O , H_2^{18}O und mit Reagenzien (Aldehyde, Amine) zum Abfangen von Zwischenprodukten durch und erstellten das in Abb. 3.1 gegebene Schema für einen möglichen Ablauf der CH_3OH -Bildung.

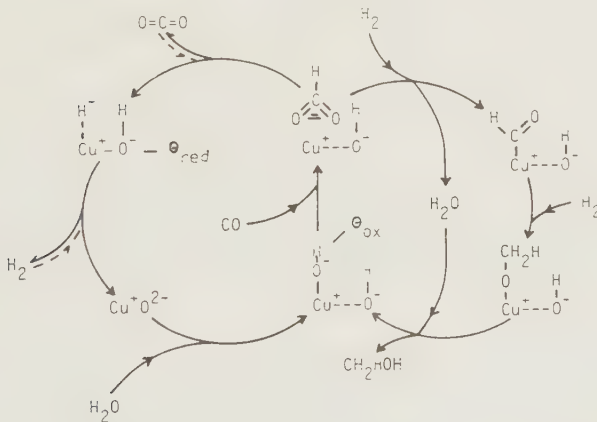
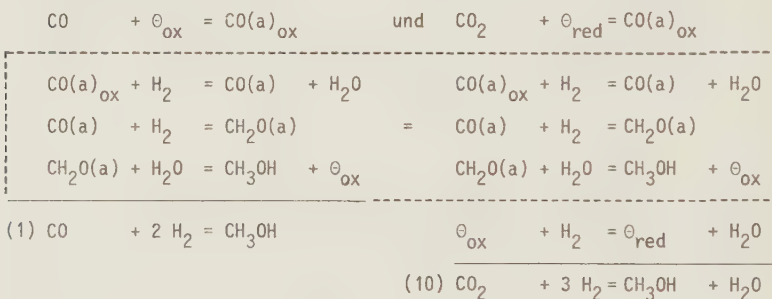


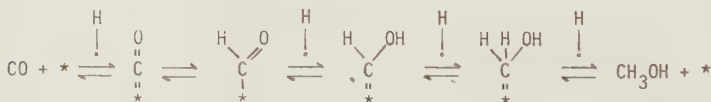
Abb. 3.1 Reaktionskreislauf für die Methanolsynthese und das Wasser-Gas-Verschiebungsgleichgewicht (nach /19/)

Abb. 3.1 gliedert sich in 2 gekoppelte Syntheseschleifen. Die linke Hälfte gegen den Uhrzeigersinn durchlaufen zeigt den Ablauf des Wasser-Gas-Verschiebungsgleichgewichts nach Reaktionsgleichung (9). Die rechte Hälfte im Uhrzeigersinn durchlaufen ergibt die Synthese von CH_3OH aus CO und H_2 nach Reaktionsgleichung (1). Als aktives Zentrum zur Aufnahme des CO -Moleküls dient hierbei Cu(II) in Form von Cu(OH)_2 . Bemerkenswert an diesem Mechanismus ist die molekulare Adsorption von H_2 an anderen Zentren und die Funktion von H_2O als H-Lieferant zur CH_3OH -Bildung und als Oxidationsmittel zur Neubildung von Cu(OH)_2 bei der Abspaltung von CH_3OH . Dieses Zentrum wird im folgenden als Θ_{ox} bezeichnet. Bei Durchlaufen der gesamten Syntheseschleife außen herum im Uhrzeigersinn ergibt sich die direkte Hydrierung von CO_2 zu CH_3OH nach Reaktionsgleichung (10). CO_2 wird hier an Cu(I) in Form von CuHOH , im folgenden als Θ_{red} bezeichnet, chemisorbiert. Die Mechanismen für die Methanolsynthese nach den Reaktionsgleichungen (1) und (10) lauten dann nach dem Schema in Abb. 3.1:

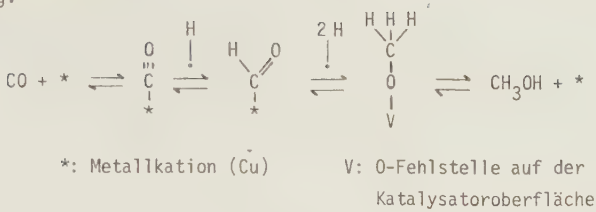


Andere Mechanismen für den Syntheseweg über CO wurden von Hermann et al. /20/ und von Kung /21/ vorgeschlagen. In beiden Fällen finden Reaktionen zwischen adsorbiertem CO und dissoziativ adsorbiertem H_2 statt.

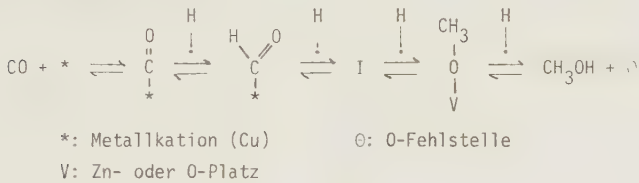
Hermann et al.:



Kung:



Der Unterschied zwischen beiden Mechanismen besteht in der Adsorption des CO. Diese führt im einen Fall zu einer Hydroxymethyl- im anderen Fall zu einer Methoxy-Spezies als Vorläufer von CH_3OH . Da aufgrund großer Dipolmomente die Bindung des Zwischenproduktes über das O-Atom zu erwarten ist und pro Elementarschritt nur eine Bindung geschlossen werden kann, kombinierten Agny et al. /22/ die beiden Mechanismen zu:



I steht für ein geeignetes Zwischenprodukt, für das Formaldehyd, in spezieller Form an der Katalysatoroberfläche gebunden, vorgeschlagen wird.

3.2 GESCHWINDIGKEITSANSÄTZE FÜR DIE METHANOLBILDUNG

Aus den mechanistischen Vorstellungen über die Methanolbildung lassen sich zusammen mit der Postulierung geschwindigkeitsbestimmender Schritte verschiedene Gleichungen zur Beschreibung der Makrokinetik herleiten. Einige dieser Geschwindigkeitsansätze werden nachfolgend vorgestellt und können Tab. 3.1 entnommen werden.

Natta (1953) /23/ ging von einem trimolekularen Mechanismus aus, bei dem der langsamste Schritt die Reaktion von adsorbiertem CO mit 2 adsorbierten Molekülen H_2 zu CH_3OH ist. Unter Berücksichtigung von Chemisorptionsverhalten nach Langmuir läßt sich das angegebene Gesetz ableiten.

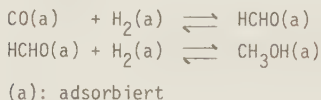
Leonov et al. (1973) /24/ nahmen an, daß die H_2 -Adsorption der langsamste Schritt bei der Methanolsynthese ist. Das von den Autoren angegebene Gesetz gibt die Methanolbildungsrate in atm gebildetem CH_3OH pro Kontaktzeit des Synthesegases am Katalysator an. Diese Einheit ist mit der Definition der Kontaktzeit τ

$$\tau = \frac{V_c}{\dot{V}_g} \quad \text{Mit } V_c = \text{Katalysatorvolumen} \quad (3.4)$$

$$\dot{V}_g = \text{Umgesetzter Synthesegasstrom}$$

nicht ohne weitere Angaben über das Gasvolumen und den Eingangsvolumenstrom in die üblichere Einheit der Methanolbildungsrate in $\text{mol}(CH_3OH)/\text{kg, h}$ umrechenbar.

Schermuly und Luft /25/ legten für die Herleitung ihres Modells nach der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik eine bimolekulare Oberflächenreaktion zugrunde. Der langsamste Teilschritt wird in der Reaktion von molekular adsorbiertem H_2 mit adsorbiertem Formaldehyd gesehen:



CO_2 tritt bei diesem Modell im Adsorptionsterm auf. Damit wird die von den Autoren gefundene Abnahme der Methanolbildungsrate mit steigendem CO_2 -Partialdruck berücksichtigt.

Lee et al. /10/ untersuchten die Reaktionskinetik in einem Reaktor mit suspendiertem Katalysator und stellten einen Einfluß nur von P_{H_2} auf die Reaktionsgeschwindigkeit fest. Ausgehend von einem allgemeinen Potenzansatz

$$R = k \cdot P_{H_2}^m \cdot P_{CO}^n \cdot P_{CO_2}^r \cdot P_{H_2O}^s \quad (3.5)$$

wurde Gl. (3.5) wegen fehlender Einflüsse von P_{CO} , P_{CO_2} und P_{H_2O} auf eine Reaktionsgeschwindigkeit erster Ordnung vereinfacht. Um den möglicherweise stattfindenden Methanolzerfall zu H_2 und CO zu berücksichtigen, wurde die treibende H_2 -Partialdruckdifferenz aus P_{H_2} und aus dem zu P_{CO} und P_{CH_3OH} gehörigen Gleichgewichtspartial-

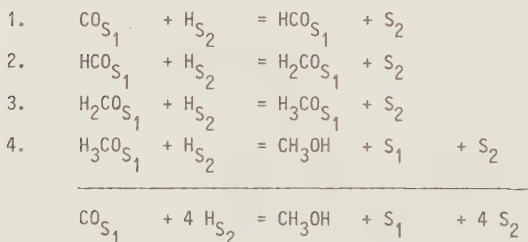
druck $P_{H_2,eq}$ gebildet. Die Autoren ermittelten bei der Datenanalyse ein proportionales Verhalten der Methanolbildungsrate bei $T = \text{const.}$ bezüglich dieser treibenden Partialdruckdifferenz bzw. der daraus über die Henrykonstante des H_2 im Suspensionsmittel berechenbaren Konzentrationsdifferenz. Der Geschwindigkeitsansatz in Tab. 3.1 bezieht sich nicht auf einen bestimmten Reaktionsmechanismus.

Villa et al. /26/ übernahmen den Ansatz von Natta und fügten, um der konkurrierenden Adsorption von CO_2 und CO gerecht zu werden, noch P_{CO_2} in den Adsorptionsterm ein. Die Adsorption von CH_3OH stellte sich bei der Parameteranpassung als vernachlässigbar heraus. Es resultiert ein gegenüber dem von Natta getroffenen Ansatz geringfügig geändertes Geschwindigkeitsgesetz, das ebenfalls auf einem trimolekularen Reaktionsmechanismus basiert.

Seyfert und Luft /27/ modifizierten den von Schermuly und Luft getroffenen Ansatz, indem der Adsorptionsterm noch ein gemischtes Glied mit dem Produkt aus P_{CO} und P_{H_2} enthält.

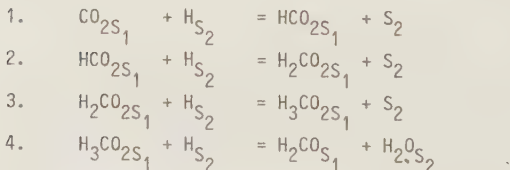
Es existieren weiterhin Geschwindigkeitsansätze, die neben der Bildung von CH_3OH nur aus CO auch noch die aus CO_2 berücksichtigen: Klier et al. /18/ stellten einen Geschwindigkeitsansatz vor, der auf 2 Syntheserouten basiert. Der erste Term beschreibt die Methanolbildung aus CO und H_2 , wobei auch noch berücksichtigt wurde, daß die aktiven Zentren einem Redoxgleichgewicht mit Beteiligung von CO und CO_2 unterliegen. Es wurde wie bei den Ansätzen von Natta und Villa et al. ein trimolekularer Mechanismus mit molekular adsorbiertem H_2 angenommen. Bezüglich der Adsorption stehen CO , CO_2 und H_2 miteinander in Konkurrenz. Der zweite Term in dem Geschwindigkeitsgesetz von Klier et al. quantifiziert die Methanolbildung aus CO_2 nach Reaktionsgleichung (10). Hier wurde ähnlich wie bei dem Geschwindigkeitsgesetz von Lee et al. ein Ansatz 1. Ordnung für die treibende CO_2 -Partialdruckdifferenz ($P_{CO_2} - P_{CO_2,eq}$) gewählt. Der Gleichgewichtspartialdruck von CO_2 läßt sich über die in /18/ gegebene Gleichgewichtskonstante der Reaktionsgleichung (10) und über die aktuellen Partialdrücke von CH_3OH , H_2O und H_2 ausdrücken.

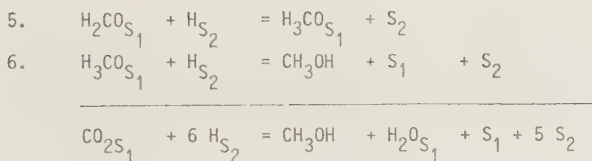
Beenackers et al. /9/ nahmen für die Umsetzung von CO und CO₂ zu CH₃OH jeweils einen bimolekularen Mechanismus mit 2 verschiedenen Arten von Adsorptionszentren an. CO und CO₂ konkurrieren bezüglich der Adsorption an den Zentren der einen Art (S₁), H₂ und H₂O an den Zentren der anderen Art (S₂). Hervorzuheben ist die Annahme dissoziativ adsorbierten Wasserstoffs, die durch die Autoren über Analyse geeigneter kinetischer Daten gestützt werden konnte. Die Synthese verläuft sowohl unter Umsetzung von CO als auch von CO₂. Bei einem Verhältnis von P_{CO} : P_{CO₂} = 0.88 im Eingangsgas wurde bei Drücken von 1.5 - 5.0 MPa ein Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten über CO und CO₂ von 0.79 - 0.64 bestimmt. Bei der CH₃OH-Bildung aus CO wurde der Mechanismus von Agny et al. /22/ und als geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Hydrierung einer chemisorbierten Form einer Formaldehydspezies angenommen. Dieser zuvor schon vorgestellte Mechanismus lautet in etwas geänderter Schreibweise mit der Berücksichtigung zwei verschiedener Arten von Zentren:



Geschwindigkeitsbestimmend: Schritt Nr. 2

Für die Syntheseroute von CH₃OH aus CO₂ und H₂ wurde folgender Mechanismus mit Schritt Nr. 3 als geschwindigkeitsbestimmend vorgeschlagen:





Tab. 3.1 Kinetische Ansätze zur Methanolsynthese

Autoren	$r_{\text{CH}_3\text{OH}}$
Natta, 1953	$\frac{f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^2 - f_{\text{CH}_3\text{OH}}/K_{\text{eq}}}{(A + Bf_{\text{CO}} + Cf_{\text{H}_2} + Df_{\text{CH}_3\text{OH}})^3}$
Leonov et al., 1973	$A \left(\frac{p_{\text{CO}}^{0.5} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0.66}} - \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0.34}}{p_{\text{CO}}^{0.5} p_{\text{H}_2} K_{\text{eq}}} \right)$
Schermuly und Luft, 1978	$\frac{f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^2 - f_{\text{CH}_3\text{OH}}/K_{\text{eq}}}{(A + Bf_{\text{CO}} + Cf_{\text{H}_2} + Df_{\text{CH}_3\text{OH}} + Ef_{\text{CO}_2})^2}$
Lee et al., 1983	$A (C_{\text{H}_2} - C_{\text{H}_2,\text{eq}})$
Klier et al., 1982	$\frac{A_1 A_2^3 (p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}})^3 A_3 A_5^2 (p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2 - p_{\text{CH}_3\text{OH}}/K_{p1})}{(1 + A_2 p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}})^3 (1 + A_3 p_{\text{CO}} + A_4 p_{\text{CO}_2} + A_5 p_{\text{H}_2})^3} + A_6 (p_{\text{CO}_2} - p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} K_{p3})$
Villa et al., 1984	$\frac{f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^2 - f_{\text{CH}_3\text{OH}}/K_{\text{eq}}}{(A_1 + A_2 f_{\text{CO}} + A_3 f_{\text{CO}_2} + A_4 f_{\text{H}_2})^3}$

Fortsetzung Tab. 3.1

Dybkjaer, 1985

$$\frac{A_1 A_2 A_3^{1/2} (f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2} - f_{\text{CH}_3\text{OH}} f_{\text{H}_2\text{O}} / (f_{\text{H}_2}^2 K_{p3}^0))}{(1 + A_2 f_{\text{CO}_2}) (2 + A_3^{1/2} f_{\text{H}_2}^{1/2} + A_4 f_{\text{H}_2\text{O}} / (A_3 f_{\text{H}_2})^{1/2})}$$

Seyfert und Luft,
1985

$$\frac{f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^2 - f_{\text{CH}_3\text{OH}} / K_{\text{eq}}}{(A_1 + A_2 f_{\text{CO}} + A_3 f_{\text{H}_2} + A_4 f_{\text{CH}_3\text{OH}} + A_5 f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2} + A_6 f_{\text{CO}_2})^2}$$

Beenackers et al.,
1987

$$\frac{A_1 \cdot A_2 [f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^{3/2} - f_{\text{CH}_3\text{OH}} / (f_{\text{H}_2}^{1/2} K_{p1})]}{(1 + A_2 f_{\text{CO}} + A_3 f_{\text{CO}_2}) \cdot (f_{\text{H}_2}^{1/2} + f_{\text{H}_2\text{O}} A_4 / A_5^{1/2})} + \frac{A_6 \cdot A_3 \cdot [f_{\text{CO}_2} \cdot f_{\text{H}_2}^{3/2} - f_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot f_{\text{H}_2\text{O}} / (f_{\text{H}_2}^{3/2} \cdot K_{p3})]}{(1 + A_1 \cdot f_{\text{CO}} + A_3 \cdot f_{\text{CO}_2}) (f_{\text{H}_2}^{1/2} + f_{\text{H}_2\text{O}} A_4 / A_5^{1/2})}$$

3.3 ZUSAMMENFASSUNG

Obwohl an dieser Stelle nicht alle kinetischen Modelle vorgestellt wurden, die zur Methanolsynthese publiziert worden sind, wird dennoch deutlich, daß den verschiedenen Modellen sehr unterschiedliche Annahmen über die Art der Zentren (ein Zentrum für alle Stoffe, zwei verschiedene Zentren), die Wasserstoffadsorption (molekular, dissoziativ), den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, die Beteiligung von CO und CO₂ an der Methanolbildung (nur CO, nur CO₂, CO und CO₂) sowie die Molekularität des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes (bimolekular, trimolekular) zugrundeliegen. Allgemein kann festgestellt werden, daß die Annahme einer trimolekularen Oberflächenreaktion, wie sie bei den Modellen von Natta, Villa et al. und Vedage et al. getroffen wurde, wenig realistisch ist. Dies wird mit der geringen Wahrscheinlichkeit eines reaktiven Dreierstoßes adsorbierter Moleküle begründet. Des weiteren ist als Eigenschaft der Mechanismen festzustellen, daß sie allgemein mindestens 4 Einzelschritte erfordern. Damit ergeben sich bei der Ableitung eines Geschwindigkeitsgesetzes ent-

sprechend viele kinetische Konstanten, die darüberhinaus temperaturabhängig sind. Aus der Tatsache, daß die verschiedenen Autoren ihre Daten mit verschiedenen Gesetzen beschreiben konnten, läßt sich schließen, daß es zur treffenden Datenbeschreibung weniger auf die Gestalt des Geschwindigkeitsgesetzes und damit weniger auf den angenommenen Reaktionsmechanismus, als auf die Anzahl kinetischer Konstanten im Geschwindigkeitsansatz ankommt. Der Aufwand einer detaillierten Berücksichtigung mechanistischer Vorstellungen scheint daher, was die Entwicklung praktisch verwendbarer Geschwindigkeitsgesetze betrifft, nicht gerechtfertigt.

4. AUFGABENSTELLUNG

Zu den wichtigsten Aufgaben der technischen Chemie und Verfahrenstechnik gehört der Entwurf von Reaktoren. Während in der Vergangenheit die Auslegung dieser bevorzugt auf "Know-How" und einer semiempirischen Vorgehensweise beruhte, ist heute schon aus Sicherheitsgründen vielfach ein vertieftes "Know-Why" gefordert. Es ist unbestritten, daß der Entwurf und die Auslegung von Chemieanlagen und damit auch ihres Herzstückes, nämlich des chemischen Reaktors, auf der Basis mathematischer Modell erfolgen sollte, die die auftretenden physikalisch-chemischen Phänomene und die Strömungsmechanik in geeigneter Weise berücksichtigen. Die Modellierung basiert generell auf der Formulierung und Lösung der Erhaltungssätze für Impuls, Masse und Energie. Im Fall chemischer Reaktoren sind insbesondere folgende Phänomene zu berücksichtigen:

- Die Fluidodynamik des kontinuierlich durchströmten Reaktors (Phasengehalte, Phasengeschwindigkeiten, Verweilzeitverhalten der Phasen etc.)
- Die Stoff- und Wärmetransporteigenschaften (gekennzeichnet durch die Wärme- und Stofftransportkoeffizienten)
- Systemspezifische Kenngrößen (thermodynamische und kinetische Parameter des spezifischen Prozesses)

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Methanolsynthese im Suspensionsreaktor, wobei sich die Arbeiten hierzu einfügen in das von der Fachrichtung Technische Chemie der Universität Oldenburg bisher verfolgte Arbeitsgebiet der Mehrphasenreaktionstechnik. Ein allgemeines Ziel ist dabei, solche reaktiven Fließsysteme modellmäßig beschreiben zu können. Dabei standen Arbeiten zur Fischer-Tropsch-Synthese an verschiedenen Katalysatoren bisher im Vordergrund. An dieser Stelle seien die Dissertationen von Y. Louisi (Technische Universität Berlin, 1979) /48/, A. Zaidi (Technische Universität Berlin, 1979) /49/, H. Nettelhoff (Universität Oldenburg, 1985) /33/, S. Sanders (Universität Oldenburg, 1985) /50/ und R. Kokuun (Universität Oldenburg, 1985) /51/ erwähnt.

Da die Methanolsynthese im Suspensionsreaktor unter ähnlichen Bedingungen abläuft wie die Fischer-Tropsch-Synthese, können die hydrodynamischen Parameter und die Kenngrößen für den Stoff- und Wärmetransport den Arbeiten zur Fischer-Tropsch-Synthese entnommen werden und stehen damit auch für eine Modellierung der Methanolsynthese bereits zur Verfügung. Was die systemspezifischen Parameter zur Methanolsynthese angeht, so können nach der Übersicht in Abschnitt 2 die Fugazitätskoeffizienten und die Reaktionsenthalpien als hinreichend bekannt angesehen werden. Weitere wichtige thermodynamische Kenngrößen in einem Dreiphasensystem, wie es bei der Methanolsynthese eingesetzt wird, stellen die Gaslöslichkeiten im Suspensionsmittel dar. Abb. 4.1 zeigt Henrykonstanten von H_2 , wie sie von verschiedenen Arbeitsgruppen in unterschiedlichen Kohlenwasserstoffgemischen vermessen wurden. Es treten deutliche Unterschiede in der Henrykonstante auf, die es erforderlich machen, für das in dieser Arbeit eingesetzte Kohlenwasserstoffgemisch (Vestowax SH-105, Veba Oil) die Löslichkeiten von CO , H_2 und CO_2 zu überprüfen bzw. die unbekannte Löslichkeit von CH_3OH zu bestimmen.

Zur Kinetik der Methanolsynthese in Suspensionsphase liegen bisher keine ausreichenden und systematischen Untersuchungen vor, wie die Literaturübersicht in Abschnitt 3 gezeigt hat. Das wesentliche Anliegen dieser Arbeit ist daher, Reaktionsgeschwindigkeiten der CH_3OH -Synthese in flüssiger Phase zu ermitteln und auf Basis dieser Daten geeignete kinetische Modelle für die Flüssigphasensynthese aufzustellen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sollten so zuverlässig sein, um nach Möglichkeit auch zwischen den kürzlich für die Gasphasensynthese publizierten kinetischen Modelle diskriminieren zu können.

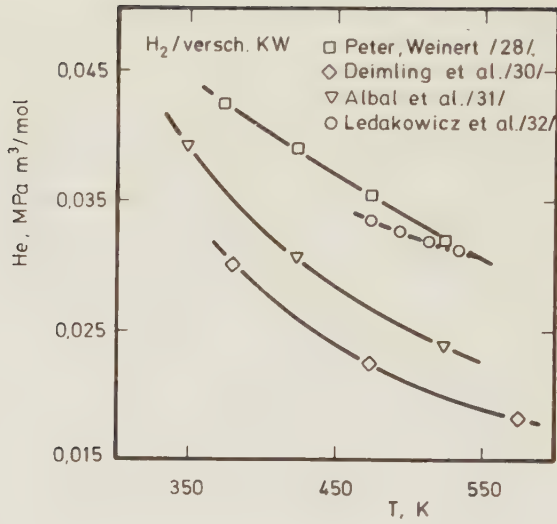


Abb. 4.1 Henrykonstanten für H_2 in paraffinischen Kohlenwasserstoffen, Literaturvergleich

5. BESTIMMUNG DER GASLÖSLICHKEITEN

5.1 MESSMETHODE

Zur Bestimmung der Löslichkeiten diene eine isochore Methode. Dabei wurde ein bestimmtes Gasvolumen mit der Flüssigkeit isotherm bei bekanntem Anfangsdruck in einem geschlossenen Gefäß mit Rühreinrichtung bis zur Einstellung des Lösungsgleichgewichtes in Kontakt gebracht. Der mit der Lösung des Gases verbundene Druckabfall ist bei bekanntem Gasvolumen (gleich der Differenz aus Gefäßvolumen und Flüssigkeitsvolumen) ein Maß für die übergegangene Stoffmenge.

Bei den durchgeführten Messungen wurde die Löslichkeit der Gase H_2 , CO , CO_2 und CH_3OH in Vestowax SH-105 bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Um immer die gleichen Anfangsbedingungen zu gewährleisten, wurde die Flüssigkeit bei mehreren Messungen mit demselben Gas vor jeder neuen Messung bei Atmosphärendruck durch Begasung mit dem Einsatzgas unter Rühren gesättigt. Bei den Messungen zur Löslichkeit von CH_3OH wurde eine andere, gleichwertige Methode zur Schaffung reproduzierbarer Anfangsbedingungen angewendet: Da bei CH_3OH die Gefahr der Kondensation bestand, wurde zur Vermeidung hoher Partialdrücke von CH_3OH vor jeder neuen Messung gelöstes CH_3OH mit Stickstoff verdrängt. In diesem Fall war die Anfangskonzentration von CH_3OH in der Flüssigkeit praktisch Null. Andernfalls wäre schon zu Beginn ein CH_3OH -Partialdruck in Höhe des Atmosphärendruckes vorhanden gewesen, der zusammen mit dem zusätzlich zur Messung aufgeprägten Druck leichter zur Kondensation geführt hätte.

Da der Sättigungs- bzw. Verdrängungsvorgang vor jeder Messung unter Rühren durchgeführt wurde, fand der Gaseinlaß für die Messung erst nach einer Wartezeit von 10 min. nach Abschalten des Rührers statt. Es wird angenommen, daß sich die Flüssigkeitsoberfläche in dieser Zeit beruhigt hatte und damit kein nennenswerter Stoffaustausch von der Gas- in die Flüssigphase stattfand. Ausgehend vom Anfangsdruck P_B wurde das zu vermessende Gas bis zu einem gewünschten Druck P_0 in den Behälter gegeben und das Ausgangssignal des Drucksensors vor Einschalten des Rührers für eine

min. mitgeschrieben. Die Aufzeichnung des Druckes P_0 mußte einen konstanten Wert ergeben, um Undichtigkeit der Apparatur oder vorzeitige Absorption des Gases auszuschließen. Anschließend wurde der Rührer in Gang gesetzt und der durch die nun stattfindende Gasabsorption verursachte Druckabfall bis zum stationären Enddruck P_f beobachtet. Mit den Daten P_0 , P_B , P_f , T , wobei die Werte der verschiedenen Drücke als Ausgangsspannungen des Drucksensors auf einem Meßwertschreiber abgelesen wurden, konnte die Auswertung vorgenommen werden. Obwohl die experimentelle Durchführung für CH_3OH gegenüber der für die anderen Gase in der oben beschriebenen Weise abwich, konnten die erhaltenen Daten alle auf die gleiche Art ausgewertet werden (s. Abschnitt 5.3).

5.2 APPARATUR

Die Messungen zur Gasabsorption wurden in einer Apparatur durchgeführt, die in Abb. 5.1 skizziert ist. Das Absorptionsgefäß, ein Rührautoklav mit 1 l Nennvolumen, ist in 6.1 näher beschrieben. Die Volumenbestimmung des Gesamtraumes mit allen Totvolumina der Leitungen ergab ein Volumen von 1096 ml.

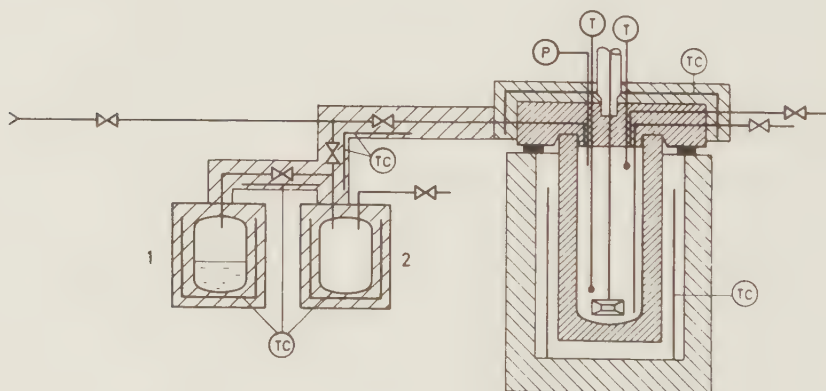


Abb. 5.1 Apparatur zur Bestimmung der Gaslöslichkeiten mit angeschlossenem Methanolverdampfer

Die Temperaturen der Gas- und der Flüssigphase wurden einzeln mit Thermoelementen gemessen, deren Signale auf einem Meßwertschreiber abgelesen werden konnten. Zusätzlich wurde die Spannungsdifferenz der Thermoelemente in den beiden Phasen mitgeschrieben. Um die Gas- und die Flüssigphase auf gleicher Temperatur zu halten, wurde der Deckel des Autoklaven mit einem temperaturgeregelten Heizband und einer Isolation ausgerüstet. Der Temperaturunterschied zwischen Gas- und Flüssigphase, der ohne diese Maßnahme durch Wärmeabgabe über den Deckel bis zu 30 K betrug, konnte so auf maximal 1 K begrenzt werden. Zur Druckmessung war der Autoklav mit einem hochauflösenden Drucksensor versehen (Ziegler Instruments GmbH, Typ Setra System G 205-2), dessen Signal ebenfalls auf einen Meßwertschreiber gegeben wurde.

Die Gase traten zur Spülung bzw. Sättigung (s. Abschnitt 5.1) über ein Tauchrohr, das dicht vor dem Rührer in der Flüssigkeit endete, in den Autoklaven ein. Die Gaszufuhr zum Aufbau des Überdruckes für die Messung erfolgte nach Beruhigung der Flüssigkeitsoberfläche (Wartezeit ca. 10 min.) von oben durch eine Deckelbohrung. Dies diente der Vermeidung von Bewegung der Flüssigkeit durch Gasblasen und der damit verbundenen vorzeitigen Absorption. Eine weitere Deckelbohrung diente zum Ablassen der Gase und zur Herstellung von Atmosphärendruck nach jeder Messung.

Bei den Messungen mit Methanol wurde ein Verdampfer zur Erzeugung gasförmigen Methanols eingesetzt. Er bestand aus 2 Stahldruckbehältern mit je 1 l Rauminhalt. Beide Behälter wurden mit getrennten Heizungen und Temperaturregelungen versorgt. Behälter 1 enthielt flüssiges Methanol und diente zur Dampferzeugung. Der Dampfdruck des Methanols wurde über ein mechanisches Manometer angezeigt. Behälter 2 diente zur Erwärmung des Dampfes auf die für die Messung nötige Temperatur. Da Methanol bei erhöhter Temperatur ein Gleichgewicht mit H_2 und CO bildet, wurden die Behälter vor jeder Messung mit dem in Behälter 1 entstehenden Methanoldampf durchgespült. Der Aufbau des Überdruckes in dem Verdampfer und die Messung wurden dann möglichst schnell durchgeführt. Zur Kontrolle, daß die Methanolzersetzung zu H_2 und CO bei den Messungen zur Methanollöslichkeit vernachlässigt werden konnte,

wurde bei $T = 523.2 \text{ K}$ (250°C) und dem Höchstwert des aufgeprägten Methanolpartialdruckes das Ausgangssignal des Drucksensors nach Einschalten des Rührers für ca. 2 h mitgeschrieben. Es ergab sich anfänglich, wie bei allen anderen Messungen auch, ein schneller Druckabfall aufgrund der Gasabsorption. Die Zeit für die Einstellung des Lösungsgleichgewichtes betrug ca. eine Minute. Nach ca. 10 Minuten konnte ein langsames Ansteigen des Druckes im Absorptionsgefäß registriert werden, was dazu führte, daß der Druck den Anfangsdruck P_0 im Laufe von zwei Stunden überstieg. Eine anschließende Gasanalyse zeigte, daß sich das Methanol weitgehend in H_2 und CO zersetzt hatte. Da die Zersetzung im Vergleich zur Absorption sehr langsam vor sich ging, kann ihr Einfluß vernachlässigt werden.

5.3 MESSPROGRAMM

Es wurde mit den Messungen zur Methanollöslichkeit zwischen 200°C und 250°C begonnen. Für die Messungen mit den anderen Gasen wurde der Temperaturbereich ausgeweitet. Tab. 5.1 zeigt die eingestellten Temperaturen und die untere und obere Grenze des Enddruckes P_f nach erfolgter Absorption. Der stationäre Enddruck P_f ergab sich als Konsequenz des Anfangsdruckes P_0 und der temperaturabhängigen Löslichkeit des einzelnen Gases und steht mit der in der Flüssigphase befindlichen Stoffmenge des Gases im Gleichgewicht.

Tab. 5.1 Übersicht des Meßprogramms zur Gaslöslichkeit

$T/^\circ\text{C}$	250	210	220	230	240	250
Anzahl der Messungen	4	4	5	5	5	4
$P_f, \text{CH}_3\text{OH} / \text{MPa}$	0.02-0.12	0.02-0.14	0.02-0.1	0.02-0.1	0.02-0.1	0.02-0.14
$T/^\circ\text{C}$	122	163	200	240	280	
Anzahl der Messungen	4	5	5	5	6	
$P_f, \text{H}_2 / \text{MPa}$	0.28-1.72	0.34-1.58	0.34-1.38	0.34-1.17	0.2-0.9	
Anzahl der Messungen	5	5	6	5	5	
$P_f, \text{CO} / \text{MPa}$	0.28-1.59	0.18-1.59	0.28-1.24	0.17-0.76	0.24-0.76	
Anzahl der Messungen	4	4	3	4	4	
$P_f, \text{CO}_2 / \text{MPa}$	0.12-0.45	0.15-0.47	0.15-0.41	0.07-0.45	0.1-0.41	

5.4 MESSDATENAUSWERTUNG

Bei den Messungen zur Löslichkeit fallen folgende Daten an:

U_B - Spannung des Drucksensors bei atmosphärischem Druck, mV

U_O - Spannung des Drucksensors vor Einschalten des Rührers, mV

U_f - Stationäre Spannung des Drucksensors nach Einschalten des Rührers, mV

T - Temperatur der isothermen Messung, K

Der Drucksensor hatte einen Meßbereich von 0 - 1000 Psi ($\approx$ 0 - 7.0 MPa) Oberdruck. Dies entsprach einem linearen Ausgangssignal von 0 - 5000 mV.

Bestimmung der Henrykonstanten:

Die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten richtet sich bei idealen Lösungen nach dem Henryschen Gesetz. Es lautet für $T = \text{const.}$ und auf den stationären Restüberdruck $P_f - P_B$ einer Messung bezogen:

$$P_{f,i} - P_{B,i} = H_{e,i} \cdot (c_{L,f,i}^* - c_{L,B,i}^*) \quad (5.1)$$

$i = H_2, CO, CO_2, CH_3OH$

Die Löslichkeitsmessungen wurden in einem geschlossenen System (isochor) vorgenommen. Damit lautet eine Stoffbilanz über die Gas- und Flüssigphase nach erreichter Einstellung des Lösungs-gleichgewichtes allgemein für das Gas i (gültig auch für die abweichende Meßmethode bei CH_3OH):

$$V_L \cdot (c_{L,O,i}^* - c_{L,f,i}^*) = V_G \cdot \frac{P_{O,i} - P_{f,i}}{R_g \cdot T} \quad (5.2)$$

Aus (5.1) und (5.2) folgt:

$$H_{e,i} = \frac{P_{f,i} - P_{B,i}}{P_{O,i} - P_{f,i}} \cdot \frac{V_L}{V_G} \cdot R_g \cdot T \quad (5.3)$$

In dieser Gleichung können die vorkommenden Drücke P_B , P_O und P_f durch die entsprechenden Spannungen U_B , U_O und U_f ersetzt werden. Es gilt

$$\frac{P_{f,i} - P_{B,i}}{P_{O,i} - P_{f,i}} \cdot \frac{U_{f,i} - U_{B,i}}{U_{O,i} - U_{f,i}} \quad (5.4)$$

Das in Gl. (5.3) vorkommende Verhältnis des Volumens der Flüssigkeit und des Gasvolumens läßt sich aus dem Gesamtvolumen V und dem Volumen der Flüssigkeit V_L berechnen, da gilt:

$$V = V_L + V_G \quad (5.5)$$

Mit Einführung der temperaturabhängigen Dichte ρ und der bekannten Masse m_L der Flüssigkeit, sowie dem experimentell bestimmten Gesamtvolumen $V = 1096 \text{ ml}$ ergibt sich nach Umformen

$$\frac{V_L}{V_G} = \left(\frac{V}{m_L / \rho_L(T)} - 1 \right)^{-1} \quad (5.6)$$

Somit kann mit den oben genannten Spannungen und der Temperatur die Henrykonstante des Systems bestimmt werden nach

$$H_{e,i} = \frac{U_{f,i} - U_{B,i}}{U_{O,i} - U_{f,i}} \cdot \left(\frac{V}{m_L / \rho_L(T)} - 1 \right)^{-1} \cdot R_g \cdot T, \quad (5.7)$$

wobei sich die temperaturabhängige Dichte $\rho_L(T)$ von Vestowax SH-105 nach Deckwer et al. /46/ über folgende empirische Gleichung berechnen läßt:

$$\rho_L(T) = 0,8407 - 0,6186 \cdot 10^{-3}(T - 273) \quad (5.7a),$$

Die Berechnung der Henrykonstanten nach obiger Gleichung erfordert eigentlich pro Temperatur nur einen Datenpunkt. Um zu prüfen, ob das Henrysche Gesetz bis zu größeren Drücken anwendbar ist, und zur Mittelung von Meßfehlern wurden jedoch bei jeder Temperatur mehrere Messungen bei verschiedenen Drücken durchgeführt (s. Tab. 5.1) und die stationären Enddrücke gegen den Druckabfall aufgetragen (s. Abb. 5.2-5.5). Zur Auswertung wurde in Gl. (5.7) statt des Quotienten $(U_f - U_O)/(U_O - U_B)$ die Steigung der Auftragung des Enddruckes gegen den Druckabfall für $T = \text{const.}$ eingesetzt.

Temperaturabhängigkeit der Henrykonstanten:

Eine formelmäßige Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Henrykonstanten erfolgt über den Ansatz

$$H_e = H_{e,i} \cdot e^{b_i/T} \quad (5.8)$$

Die Größe b_i in Gl. (5.8) kann als Quotient einer Energie mit negativem Vorzeichen und der allgemeinen Gaskonstanten R_g aufgefaßt werden. Die physikalische Bedeutung dieser Energie ist die einer Lösungsenthalpie des betreffenden Gases in Vestowax SH-105. Sie läßt sich aus der Geradensteigung b_i einer logarithmischen Auftragung der berechneten Henrykonstanten gegen $1/T$ ermitteln:

$$\Delta H_{\text{sol},i} = -b_i \cdot R_g \quad (5.9)$$

5.5 ERGEBNISSE

Die Ergebnisse der isothermen und isochoren Messungen für die Stoffe H_2 , CO , CO_2 und CH_3OH /Vestowax SH-105 zeigen die Abbildungen 5.2 - 5.5. Hier wurden für $T = \text{const.}$ die Differenzen $U_f - U_B$ ($\cong P$) gegen die Differenzen $U_o - U_f$ ($\cong \Delta P$), jeweils in Druckeinheiten umgerechnet, aufgetragen. Es ergeben sich Geraden, deren Steigungen nach Gleichung (5.7) dem Quotienten $(P_{f,i} - P_{B,i}) / (P_{o,i} - P_{f,i})$ entsprechen. Der lineare Verlauf der Abhängigkeit von P gegen ΔP veranschaulicht die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes für alle Gase im gewählten Druck- und Temperaturbereich. Die deutlich sichtbare Temperaturabhängigkeit der Geradensteigungen für H_2 und CO in Abb. 5.2 und Abb. 5.3 ist bei den Auftragungen für CO_2 und CH_3OH in Abb. 5.4 bzw. Abb. 5.5 nicht erkennbar. Da nach dem idealen Gasgesetz ein konstanter Druckabfall bei unterschiedlichen Temperaturen verschiedenen absorbierten Stoffmengen entspricht, liegt jedoch auch bei CO_2 und CH_3OH eine Temperaturabhängigkeit der Löslichkeiten vor.

Abb. 5.6 gibt einen Vergleich der gemessenen Löslichkeiten von H_2 , CO , CO_2 und CH_3OH bei 524 K, wobei deutlich wird, daß die Löslichkeiten der Reihenfolge nach zunehmen. Über die Auswertung der Steigungen der Geraden in Abb. 5.6 erhält man für das Verhältnis der Löslichkeiten von H_2 und CH_3OH einen Wert von etwa 1:10.

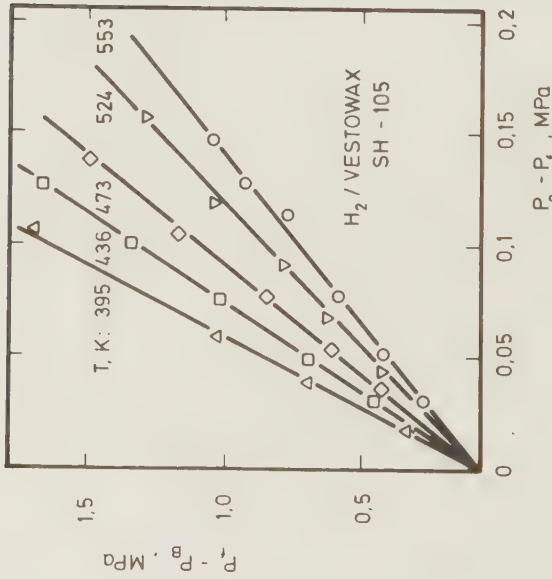


Abb. 5.2 Stationärer Enddruck gegen Druckabfall durch Gasabsorption für das System H_2 /Vestowax SH-105

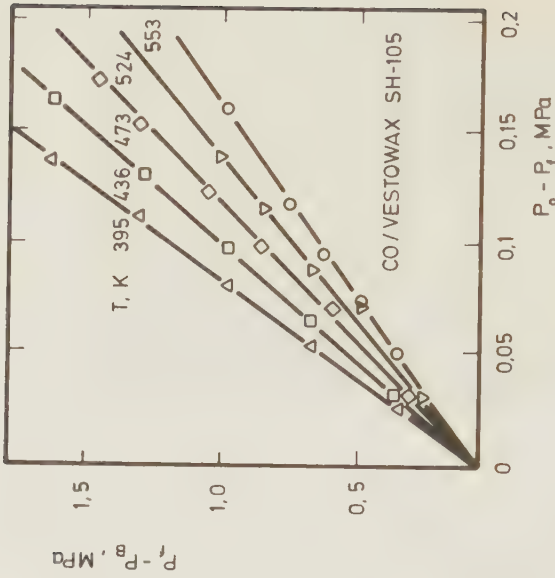


Abb. 5.3 Stationärer Enddruck gegen Druckabfall durch Gasabsorption für das System CO/Vestowax SH-105

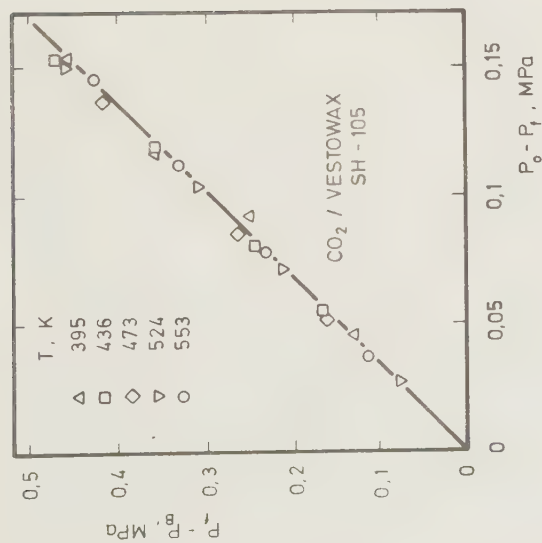


Abb. 5.4 Stationärer Enddruck gegen Druckabfall durch Gasabsorption für das System CO_2 /Vestowax SH-105

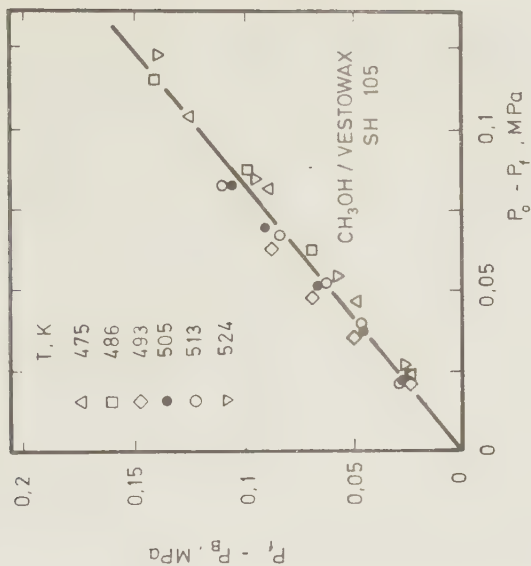


Abb. 5.5 Stationärer Enddruck gegen Druckabfall durch Gasabsorption für das System CH_3OH /Vestowax SH-105

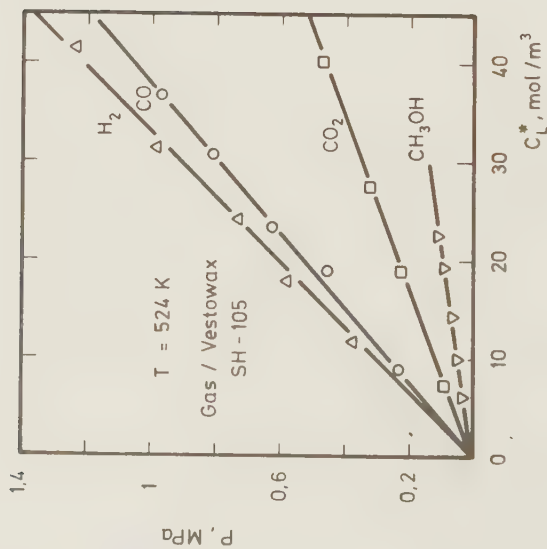


Abb. 5.6 Vergleich der Löslichkeiten verschiedener Gase und von Methanol in Vestowax SH-105

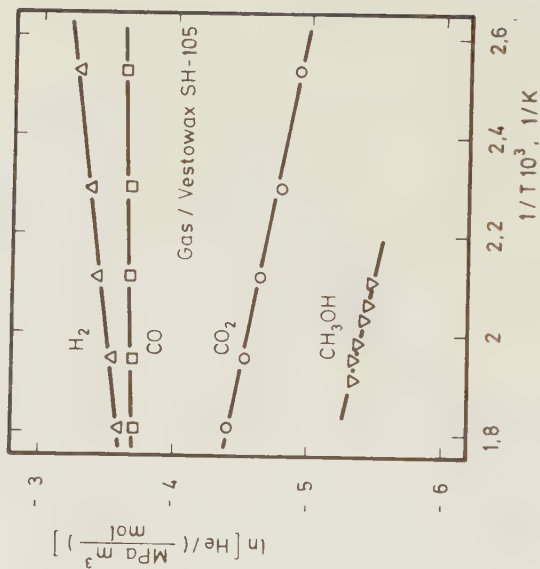


Abb. 5.7 Temperaturabhängigkeit der Henrykonstanten verschiedener Gase und von Methanol in Vestowax SH-105

In Abb. 5.7 führt die logarithmische Auftragung der Henrykonstanten gegen $1/T$ zu Geraden, womit der in Gl. (5.8) getroffene Ansatz zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Henrykonstanten gerechtfertigt ist. Aus der Auftragung lassen sich durch lineare Regression die Koeffizienten a_i und b_i der empirischen Formel Gl. (5.8) bestimmen. Die Geradensteigung b_i dient zur Bestimmung der Lösungsenthalpie nach Gl. (5.9). Hier wird deutlich, daß bei allen Gasen eine Temperaturabhängigkeit der Henrykonstanten vorliegt. Die Geraden für H_2 und CO weisen positive Steigungen auf, was mit Gl. (5.9) zu negativen Lösungsenthalpien führt. Die negativen Steigungen der Geraden für CO_2 und CH_3OH führen dagegen zu positiven Lösungsenthalpien. Eine Zusammenstellung der Konstanten und der Lösungsenthalpien gibt Tab. 5.2. Ihr Betrag (max. um 12,6 kJ/mol) ist hier wesentlich kleiner als die scheinbare Aktivierungsenergie der Methanolbildung an Cu/Zn-Katalysatoren (um 50 kJ/mol). Deshalb ist eine nennenswerte Beeinflussung der globalen Temperaturabhängigkeit der Methanolbildung in Suspensionsphase durch die temperaturabhängigen Gaslöslichkeiten nicht zu erwarten.

Tab. 5.2 Regressionskoeffizienten a_i und b_i nach Gl. (5.8) zur Berechnung der Henrykonstanten und Lösungsenthalpien verschiedener Gase in Vestowax SH-105 nach Gl. (5.9)

Gas	a_i kPa m^3/mol	b_i K	ΔH_{sol} kJ/mol
H_2	12.63	439.3	3.65
CO	20.18	111.1	0.92
CO_2	50.57	-785.9	-6.53
CH_3OH	89.8	-1514.	-12.59

5.6 LITERATURVERGLEICH

Zur Löslichkeit von H_2 und CO in Paraffinen sind verschiedene Veröffentlichungen erschienen. Peter und Weinert /28/ bestimmten die Absorptionskoeffizienten von H_2 , CO , CO_2 und H_2O in Paraffingatsch mit einer mittleren Molmasse von 250 und 345. Durch die Auftragung der entsprechenden Löslichkeiten zusammen mit Daten anderer Autoren erhielten sie als Ergebnis, daß die Molmasse paraffinischer Kohlenwasserstoffe für Werte ≥ 260 nur

noch einen sehr geringen Einfluß auf die Löslichkeit von H_2 ausübt. Die von Peter und Weinert gemessenen Werte würden für Vestowax SH-105 (Veba Oil) von Ledakowicz et al. /29/ punktuell überprüft und für zuverlässig befunden. Messungen von Deimling et al. /30/ führten zu geringeren Werten für die Löslichkeiten der genannten Gase in Paraffinwax (mittl. Molmasse 368). Abweichungen zu den Werten von Peter und Weinert traten auch bei Messungen von Albal et al. /31/ an Gulfwax (mittl. Molmasse 380) auf. Wiederum gute Übereinstimmung mit den in /28/ publizierten Ergebnissen erhielten Ledakowicz et al. bei Messungen mit Paraffinöl R II (mittl. Molmasse 366) /32/. Zuvor wurde schon in Abschnitt 4 herausgestellt, daß sich für die von den verschiedenen Autoren bestimmten Henrykonstanten für H_2 Unterschiede ergeben, wobei die Streuung für Paraffine mit einer Molmasse ≥ 260 im Widerspruch zu den Ergebnissen von Peter und Weinert steht.

Die Abweichungen der eigenen Ergebnisse zu den von Peter und Weinert ermittelten Werten der Henrykonstanten für Hartparaffin betragen für CO ca. +75 %, für H_2 ca. -35 %. Das heißt für CO wurde eine geringere und für H_2 eine größere Löslichkeit gemessen. Die eigenen Messungen der Henrykonstanten von CO und H_2 in Vestowax SH-105 führen auch zu Unterschieden gegenüber denen, die von den anderen Autoren in Paraffinen erhalten wurden.

Zum Vergleich der Henrykonstanten von CO und H_2 dient die Darstellung der Henrykonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur in Abb. 5.8 und 5.9. Die annähernd parallelen Kurvenverläufe veranschaulichen, daß sich die Lösungsenthalpien in verschiedenen Kohlenwasserstoffen wenig voneinander unterscheiden. Die starke Streuung der von verschiedenen Autoren erhaltenen Ergebnisse für H_2 läßt vermuten, daß neben der mittleren Molmasse auch noch andere Größen einen Einfluß auf das Absorptionsvermögen der Paraffine haben. So wird aus den Abbildungen 5.8 und 5.9 deutlich, daß eine bestimmte Flüssigkeit für H_2 eine im Vergleich zu den Werten von Peter und Weinert erhöhte - und für CO eine geringere Henrykonstante aufweisen kann. Die verschiedenen Flüssigkeiten zeigen also hinsichtlich des Lösungsvermögens für H_2 und CO unsystematische Unterschiede.

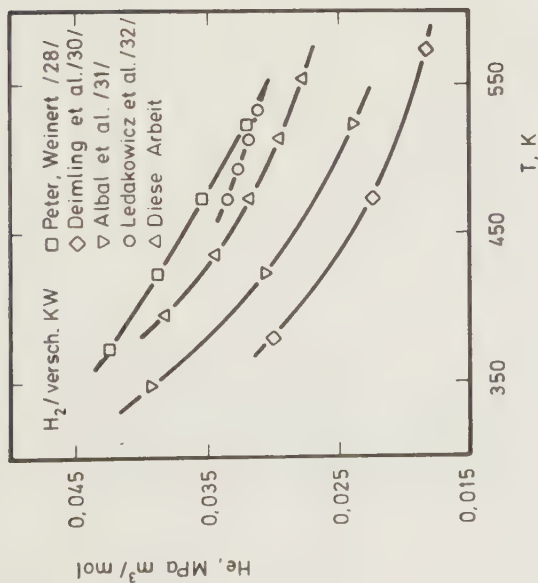


Abb. 5.8 Henrykonstanten von H₂ in verschiedenen paraffinischen Kohlenwasserstoffen

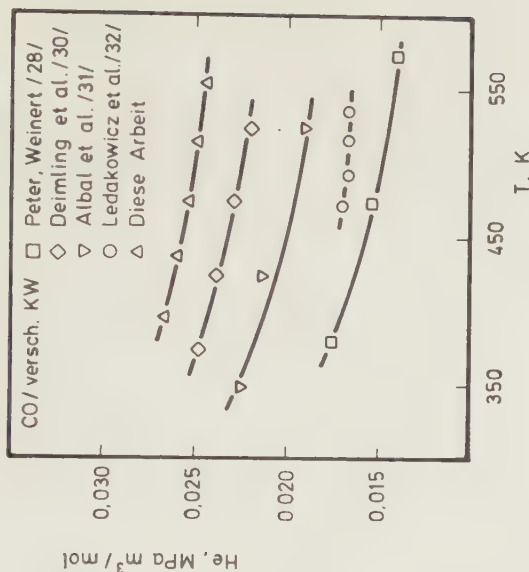


Abb. 5.9 Henrykonstanten von CO in verschiedenen paraffinischen Kohlenwasserstoffen

Mögliche Einflußgrößen auf das Lösungsvermögen für bestimmte Gase könnten die Verteilung der Molmasse der Flüssigkeit, chemische Unterschiede (Anteil an n- und iso-Paraffinen), aber auch Spuren von Verunreinigungen sein.

Für die Berechnungen der Konzentrationen in Vestowax SH-105 wurden im folgenden die Henrykonstanten, die sich aus den eigenen Messungen ergaben, verwendet.

6. MESSUNG DER REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT

6.1 VERSUCHSAPPARATUR

Die Messungen wurden in einer Anlage durchgeführt, die im wesentlichen von H. Nettelhoff für kinetische Untersuchungen zur Fischer-Tropsch-Synthese entwickelt worden war /33/ und für die Untersuchungen zur Methanolsynthese in geeigneter Weise modifiziert wurde. Eine Prinzipskizze der Anlage zeigt Abb. 6.1. Die Apparatur erlaubte eine Variation des Druckes (bis zu ca. 6 MPa) und der Temperatur (bis zu ca. 350°C). Die obere Grenze des Druckes war hierbei nicht durch die Festigkeit der Anlage, sondern durch den Dampfdruck von CO_2 bei Raumtemperatur vorgegeben.

Die eingesetzten Gase wurden handelsüblichen Stahl Druckflaschen entnommen und mit vorgeschalteten Druckminderern vom Flaschen- druck auf den nötigen Vordruck der Dosieranlage gebracht. Die Dosieranlage bestand aus thermischen Massendurchflußreglern (3) für die vier eingesetzten Gase (Maximaldurchfluß der Sensoren in 1(STP)/min: H_2 -14, CO -5, N_2 -3, CO_2 -2). Es war möglich, für jedes Gas unabhängig vom Druck Durchflußraten zwischen 0 und 100 % des maximalen Durchsatzes einzustellen. Hinter den elektrisch angesteuerten Regelventilen der Gasdosieranlage wurden die Gase vereinigt. Zur Durchmischung passierten sie eine Metallfritte (4) mit einem mittleren Porendurchmesser von 2 μm . Eine Abzweigungs- leitung, mit Absperrventil und Nadel dosierventil versehen, diente zur Versorgung der Analysengeräte mit Gas vor Eintritt in den Reaktor. Dieses Gas wurde mit Janak-GC (H_2 , N_2 und CO , nicht CO_2) und IR-Detektoren (CO und CO_2) untersucht. Näheres zur Gasanalytik findet sich in Abschnitt A.2. Das Synthesegas passierte vor Eintritt in den Reaktor einen Druckbehälter (5) mit Aktivkohle- füllung bei 150°C. Er diente zur chemischen Zersetzung flüchtiger Metallcarbonylverbindungen im Gas.

Das Reaktionsgefäß (6) war ein kommerzieller Rührautoklav (Fa. Haage, Typ 1220) mit einem Durchmesser von 80 mm und einem Nenn- volumen von 1 l. Der Autoklav (Abb. 6.2) war mit einem Turbinen- rührer vom Durchmesser 45 mm ausgerüstet, dessen Drehzahl zwischen 300 und 1400 U/min stufenlos regelbar war. Die Kraftübertragung

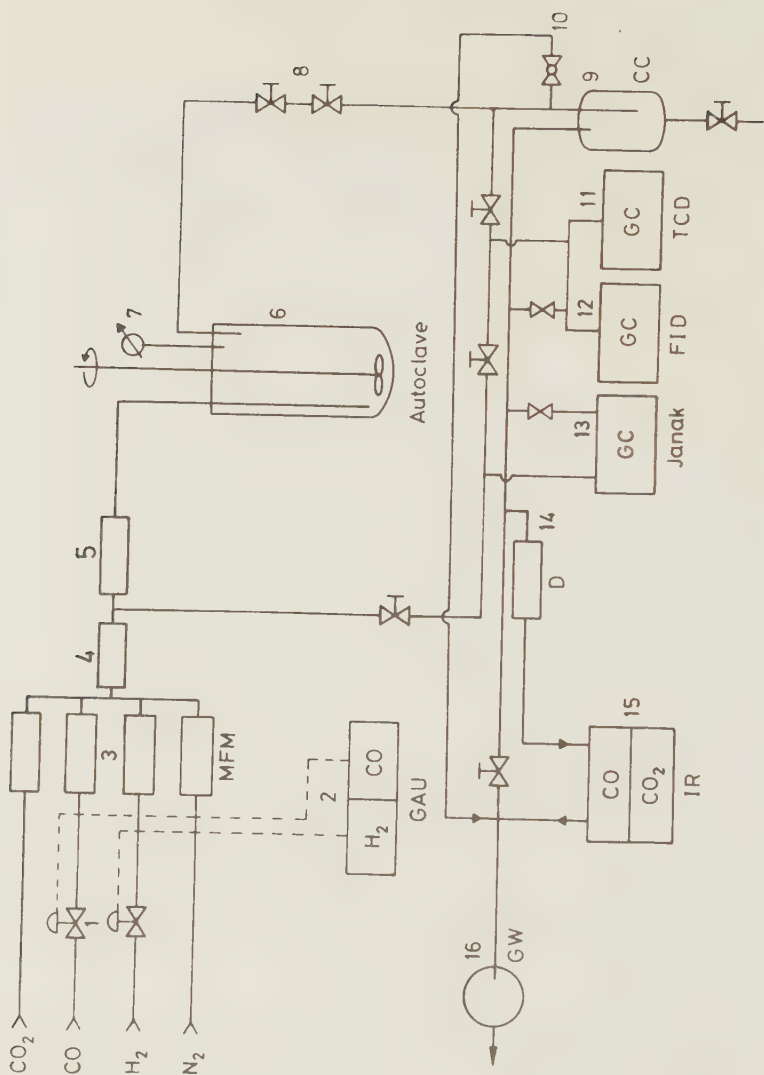


Abb. 6.1 Schema der Versuchsanordnung

erfolgte über eine Magnetkupplung. Der Deckel des Autoklaven wies Durchführungen für Gasein- und Gasauslaß, Manometeranschluß und Thermoelement auf.

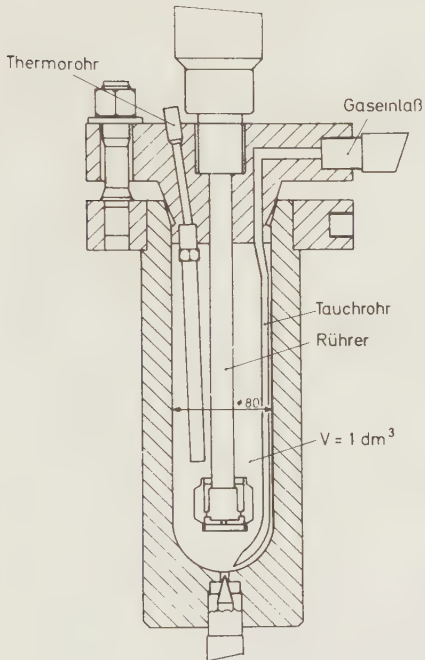


Abb. 6.2 Detailzeichnung des Druckgefäßes

Die Heizung war in der Gefäßummantelung untergebracht. Sie wirkte als Strahlungsheizung und wurde über einen PD-Regler, der als Regelgröße das Signal eines Thermoelements im Reaktor verarbei-

tete, geregelt. Ein zweites Thermoelement diente zur Messung der Temperatur, die auf einem Schreiber registriert wurde.

Die Druckmessung im Reaktor erfolgte über einen kapazitiven Meßwertaufnehmer (Meßbereich 0 - 1000 Psi Überdruck) (7), dessen Signal digital zur Anzeige gebracht und zusätzlich noch kontinuierlich mitgeschrieben wurde. Der Druck im Reaktionsgefäß fiel über zwei hintereinandergeschaltete und beheizte Nadeldosierventile (8) auf annähernd atmosphärischen Druck ab. Diese Ventile dienten auch dazu, den Betriebsdruck während der Messungen manuell zu regeln.

Nach Entspannung des abführenden Gases, aber noch vor der Teilkondensation von Produkt im gekühlten Abscheider, bestand die Möglichkeit, über eine Abzweigungsleitung eine gaschromatographische Analyse des Gases mit WL- und FI-Detektor (11, 12) vorzunehmen. Über einen Metall-Glas-Anschluß gelangte das Gas in den aus Glas gefertigten, bei geringem Überdruck betriebenen Kaltabscheider (9). Dieser war mit einem Kryostaten auf 0°C temperiert und erlaubte die Entnahme kondensierten Produktes über einen Ablaßhahn. Die Leitung vom Reaktor bis zum Kaltabscheider war mit elektrischen Heizbändern beheizt, um Kondensation von Methanol und Verstopfung der Leitung durch evtl. mitgerissene Suspensionsflüssigkeit zu verhindern.

Als Sicherheitsmaßnahme befand sich in der Zuleitung zum Kaltabscheider ein Überdruckventil (10) (Ansprechdruck 0.7 bar), das eine direkte Verbindung zur Abgasleitung öffnete. Der aktuelle Druck im Abscheider wurde mit einem Rohrfedermanometer (0 - 1 bar Überdruck) zur Anzeige gebracht.

Hinter dem Abscheider befanden sich wieder Abzweigungen vom Hauptgasstrom für die Probennahme zur gaschromatographischen Analyse mit FI-Detektor (Organische Verbindungen) (12) und nach dem Janak-Prinzip (permanentgase außer CO₂) (13). Darüberhinaus diente eine, mit einer Trockenpatrone (14) versehene, Leitung zur Versorgung von IR-Analysatoren (15), die zur kontinuierlichen Bestimmung des CO- und des CO₂-Gehaltes eingesetzt wurden. Die Konzentrationen konnten an den IR-Analysatoren abgelesen werden,

zusätzlich wurden die Ausgangssignale der Geräte noch kontinuierlich auf einem Schreiber registriert. Kondensiertes Produkt wurde chargenweise mit den Gaschromatographen (11, 12) untersucht (s.a. auch Abschnitt A.2). Der Hauptgasstrom wurde einem Gasvolumenzähler nasser Bauart zugeführt und gelangte dann über eine Abgasleitung ins Freie.

Aus Sicherheitsgründen waren den Sensoren für CO und H₂ Magnetventile (1) vorgeschaltet, die mit einer Gaswarnanlage (2) gekoppelt waren. Im Falle einer Leckage irgend eines gasführenden Teils der Anlage, führte oxidierbare Substanz (z.B. H₂, CO) am Detektor der Gaswarnanlage zu einem elektrischen Signal, was das Schließen der Magnetventile auslöste und gleichzeitig eine Hupe betätigte.

6.2 KATALYSATOREN

Bei den Messungen zur Bestimmung der Kinetik kamen zwei verschiedene Katalysatoren zum Einsatz. Der überwiegende Teil der Messungen wurde mit dem BASF-Katalysator S3-85, der speziell für die Methanol-Niederdruck-Synthese entwickelt wurde, durchgeführt. Es handelt sich hierbei um einen CuO-ZnO-Katalysator mit 30 % Kupferanteil. Die Arbeitstemperatur liegt in einem Bereich von 210 - 280°C, abhängig vom Betriebsdruck und der Gaszusammensetzung. Der Betriebsdruck wird vom Hersteller mit 50 - 200 bar angegeben, wobei sich diese Angaben auf die Verwendung des Katalysators in einem Festbettreaktor beziehen. Der Katalysator wird in Form von Tabletten der Abmessung 5 x 5 mm geliefert. Für den Einsatz im Suspensionsreaktor wurden die Tabletten in einer Achat-Kugelmühle gemahlen. Pulveraufnahmen bei Vergrößerung mit einem Elektronenmikroskop ergaben, daß die Korngröße nach dem Mahlen bei 10 µm und darunter lag. Die Feststoffdichte betrug 1400 kg/m³. Bei den Messungen mit dem Katalysator in Suspension wurde festgestellt, daß Temperaturen über 260°C zur irreversiblen Desaktivierung des Katalysators führten.

Von W. Kotowski (Institut für Schwere Organische Chemie, Polen) wurde ein Cu/Zn/Al/Mn-Katalysator hergestellt, der für die Messungen zur Verfügung stand. Die Dotierung mit Al und Mn soll dem Katalysator eine größere Temperaturstabilität verleihen. Auch

dieser Katalysator wurde in fein pulverisierter Form eingesetzt. Jedoch wurde bei dem Einsatz dieses Katalysators in Suspensionsphase keine bessere Temperaturstabilität beobachtet als bei dem Katalysator S3-85 der BASF.

Die Reduktion der Katalysatoren wurde im Synthesereaktor in situ vorgenommen. Vor der Reduktion wurde die Katalysatorsuspension unter Rühren 12 h lang bei 150°C und bei Atmosphärendruck im Stickstoffstrom (100 Nml/min) getrocknet. Die Reduktion fand bei einem Druck von 0.4 MPa mit einem H_2 - N_2 -Gemisch bei einem Volumenstrom von 400 Nml/min statt. Angefangen bei einer Temperatur von 180°C und mit einem H_2 -Gehalt von 2 % im Eingangsgas wurde 8 h lang begast. Darauf wurde die Temperatur jede Stunde um 10 Grad und der H_2 -Gehalt um 1 % erhöht. Nachdem eine Temperatur von 230°C erreicht war, wurde der H_2 -Gehalt auf 20 % eingestellt. Diese Bedingungen wurden so lange beibehalten, bis die im Laufe der Reduktion aufgetretenen Wassertropfen im Abscheidersystem verschwunden waren. Anschließend wurde die Temperatur auf 215°C gesenkt und Synthesegas zugeführt.

Die Erstzuführung von Synthesegas wurde bei einem Volumenstrom von 1000 Nml/min und mit einem H_2 -CO- CO_2 - N_2 -Gemisch vom Mischungsverhältnis 53:27:5:15 vorgenommen. Im Verlauf einer Stunde wurde der Druck im Reaktor kontinuierlich auf den gewünschten Anfangsbetriebsdruck von 3 MPa gesteigert. Dabei erfolgte alle 10 min eine gaschromatographische Analyse der Methanolkonzentration im Abgasstrom. Um die Katalysatoraktivität zu bestimmen, wurde der Eingangsstrom in der Folgezeit vorübergehend auf 5000 Nml/min erhöht, und die sich stationär einstellende Methanolkonzentration im Abgasstrom gemessen. Als die Aktivität des Katalysators keine Änderung mehr zeigte, was nach ca. 2 Tagen der Fall war, wurde mit den eigentlichen Messungen begonnen.

6.3 EINSATZSTOFFE

Die Messungen wurden mit handelsüblichen Gasen vorgenommen, die, einzeln dosiert, das Synthesegas mit der gewünschten Zusammensetzung ergaben. Dieses bestand aus einem Gemisch von H_2 (99.9 %), CO (99.9 %), N_2 (99.9 %) und CO_2 (Qualität: Für Schweißzwecke).

Das Katalysatorpulver wurde in einem inerten Kohlenwasserstoff suspendiert, wobei jeweils 350 g eines schwefelfreien Hartparaffins mit einem Schmelzpunkt von etwa 100°C zum Einsatz (Vestowax SH-105, Veba Oil) kamen. Für eine Meßserie (Serie C) wurde als Suspensionsmittel ein Paraffinöl polnischer Herkunft (Öl BMT-15) verwendet. Wegen seines zu hohen Dampfdruckes erwies es sich jedoch als nicht geeignet.

6.4 MESSPROGRAMM

Bei konstant eingestellten stationären Betriebszuständen sollte die Reaktionsgeschwindigkeit der CH_3OH -Synthese bestimmt werden können. Neben den Reaktanden CO und H_2 enthielt das Synthesegas noch N_2 und CO_2 . N_2 verhielt sich inert und diente dazu, eine Bilanzierung der Stoffströme über die Anlage zu ermöglichen. CO_2 wurde zugesetzt, um den Katalysator in seinem aktiven, partiell oxidierten Zustand zu halten /18/. Die Einstellungen der Durchflußregler wurden so vorgenommen, daß der Partialdruck von N_2 während der Synthese ca. 0.6 MPa, der von CO_2 0.1 - 0.2 MPa betrug. Davon ausgenommen waren die Messungen, bei denen der Einfluß von CO_2 auf die Reaktionsgeschwindigkeit studiert wurde.

Da zunächst keine Erfahrung über die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der einstellbaren Variablen bei der Reaktion von Synthesegas zu Methanol vorlag, wurde bei Meßserie A die Temperatur T und der Druck P im Reaktor sowie das Verhältnis I von P_{H_2} zu P_{CO} im Eingangsgasstrom variiert. Der Umsatz sollte jeweils ca. 50 % des aktuellen Gleichgewichtsumsatzes betragen. Dieser wurde zuvor mit einem Computerprogramm bei den gewünschten Werten der Betriebsparameter T , P und I unter Verwendung von Gleichung (2.13) berechnet. Über einen Schätzwert für den Eingangs-(gesamt)-volumenstrom und mit der Vorgabe der gewünschten Zusammensetzung des Eingangsgases konnte dann die vorläufige Einstellung der Durchflußregler berechnet werden. Nach Messung des Umsatzes im Reaktor - der sich aufgrund der vorher berechneten Einstellungen der Durchflußregler stationär ergeben hatte - wurde geprüft, wie sich dieser vom Sollwert (= 50 % des Gleichgewichtsumsatzes) unterschied. Betrug die Abweichung mehr als ± 20 % vom Sollwert, so wurde der gesamte Eingangsvolumenstrom ohne Veränderung der Gaszusammensetzung pro-

portional zur Abweichung manuell nachgeregelt. Mit diesem Verfahren wurden 60 Datenpunkte bei einer Abweichung von $< 10\%$ von den Sollwerten der Umsätze bei stationären Bedingungen aufgenommen. Tab. 6.1 gibt einen Überblick über die Werte der veränderten unabhängigen Parameter.

Tab. 6.1 Übersicht des Meßprogramms Serie A

50 g Katalysator BASF S3-85, 350 g Vestowax SH-105

Temperatur/°C	216, 220, 226, 230, 236, 242, 247, 255
Eingangsverhältnis H_2/CO	1.0, 1.2, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0
Gesamtdruck/MPa	2.5, 3.0, 4.0, 5.0
Volumenstrom/Nl/min (ein)	0.5 - 6.9
Partialdrücke der Zusatz- gase/MPa	$P_{N_2} = 0.6$, $P_{CO_2} = 0.1$

Für die zweite Meßserie mit dem Katalysator BASF S3-85 (Meßserie B) wurde das Verfahren zur Variation der Betriebsparameter geändert. Über eine spezielle, in Abschnitt 6.5 ausführlich beschriebene Methode zur Einstellung der Durchflußregler konnte isostatisch gemessen werden. Dies bedeutet, daß bei verschiedenen Messungen nur der Partialdruck einer bestimmten Komponente variiert wurde und alle anderen Partialdrücke konstant blieben. Tab. 6.2 gibt die Betriebsparameter und ihre Variationsbereiche an. Die unterstrichenen Zahlen sind die jeweils eingestellten Basiswerte der Komponenten, wenn deren Partialdrücke festgehalten wurden.

Tab. 6.2 Übersicht des Meßprogramms Serie B

50 g Katalysator BASF S3-85/350 g Vestowax SH-105

Temperatur/°C	217, 225.9, 235.5, 245.5, (258)*
P_{H_2} /MPa	1.0, <u>1.5</u> , 2.25, 3.0
P_{CO} /MPa	7.5, <u>1.0</u> , 1.75, 2.5
P_{N_2} /MPa	<u>0.6</u>
P_{CO_2} /MPa	0.02, 0.05, <u>0.1</u> , 0.2, 0.5, 0.9
P_{CH_3OH} /MPa	(< 0.03)*, 0.12, <u>0.2</u> , 0.4, 0.6

Fortsetzung Tab. 6.2

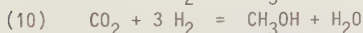
Volumenstrom/Nl/min (ein)	min: 0.7 max: 16.7 meist: 2 - 9
Gesamtdruck/MPa	2.2 - 5.5
* bei 258°C:	Variation H_2/CO von 1.6 - 5 (5 Punkte) bei $P = 5.5$ MPa und $\dot{V}_G^O = 10.3$ Nl/min

Zusätzlich zu den Messungen der Serie A und B wurden noch Messungen bei Änderung der Suspensionsflüssigkeit und des Katalysators vorgenommen. Diese Messungen dienen als Vergleich zu den in Serie A und B erstellten Daten. Die Beschreibung des Meßprogramms und der Ergebnisse kann Abschnitt A.1 entnommen werden. Abschnitt A.4 enthält die Datentabellen zu allen Serien.

6.5 BESCHREIBUNG DER MESSMETHODE FÜR ISOSYSTATISCHE MESSUNGEN

Ziel der Anwendung der isosystatischen Meßmethode war es, Daten für eine einfache kinetische Auswertung zu erhalten. Dabei wurden Messungen bei Variation jeweils nur eines Partialdruckes bei Konstanz aller anderen Einflußgrößen durchgeführt.

Die Methanolbildung verläuft bei Anwesenheit von $H_2/N_2/CO/CO_2/CH_3OH/H_2O$ nach folgender Stöchiometrie (vgl. Abschnitt 2):



Aufgrund oben angegebener Gleichungen konnte erwartet werden, daß die Methanolbildungsrate von den Partialdrücke der Komponenten H_2 , CO , CO_2 , CH_3OH und H_2O abhängt. N_2 verhält sich inert und wurde, wie in 6.4 bereits erwähnt, dem Synthesegas zur Bilanzierung zugegeben. Dies war nötig, da die Gesamtstoffmenge im Reaktor durch die Reaktion abnahm und aus diesem Grund Konzentrationsmessungen ohne Inertkomponente nicht auswertbar gewesen wären. CO_2 als Oxidationsmittel diene zur aktivitätserhaltenen Wirkung auf den Cu/Zn-Katalysator, konnte darüber hinaus aber auch über Reaktionsgleichung (10) potentiell als Reaktand auftreten.

Aufgrund der Vorversuche aus Serie A konnte der Einfluß von P_{H_2O} über Reaktion (10) bei den geplanten Versuchsbedingungen der

Serie B vernachlässigt werden. Es blieb die oxidierende Wirkung von CO_2 auf den Katalysator zu berücksichtigen. Auch konnte ein indirekter Effekt von P_{N_2} auf die Methanolbildung, zum Beispiel durch konkurrierende Adsorption von N_2 , durch entsprechende Versuche ausgeschlossen werden. Damit kann allgemein angesetzt werden:

$$R = f(\text{P}_{\text{H}_2}, \text{P}_{\text{CO}}, \text{P}_{\text{CO}_2}, \text{P}_{\text{CH}_3\text{OH}}, T)$$

Bei der bestehenden, kontinuierlich betriebenen Versuchsanordnung konnten der Betriebsdruck, die Temperatur und die Eingangsvolumenströme der Komponenten H_2 , CO , N_2 und CO_2 eingestellt werden. Über letztere ließ sich damit direkt auch der Gesamteingangsvolumenstrom und die Eingangszusammensetzung einstellen. Die Partialdrücke der Komponenten im Reaktor ergaben sich als Konsequenz dieser einstellbaren Parameter. Sie waren bei den isosystematischen Messungen jedoch die Größen, die gezielt variiert werden sollten. Daher mußten die Eingangszusammensetzung, der Druck und der Eingangsvolumenstrom so vorausberechnet werden, daß sich nach Erreichen stationärer Bedingungen die gewünschten Partialdrücke im Reaktor ergaben. Die Einstellung der Durchflußregler (Eingangszusammensetzung und Volumenstrom) und des Druckes wurde mit dem nachfolgend beschriebenen Verfahren berechnet. Mitunter war nach Einstellung der so berechneten Größen und erreichter Stationarität im Reaktor eine Korrektur der vorausberechneten Einstellungen nötig.

Berechnung der einstellbaren Parameter:

Die Berechnungen zur Ermittlung der Einstellungen der Durchflußregler und des Gesamtdruckes wurden vor jedem Versuchslauf mit einem Computerprogramm durchgeführt. Der Ablauf der Rechenschritte mit den zugehörigen Gleichungen kann dem Fließschema in Abb. 6.3 entnommen werden. Das Fließschema zeigt auf, welche Größen oder Zusammenhänge in die Berechnung einer neuen Größe einfließen. Zur besseren Übersichtlichkeit der Abb. 6.3 sind die einfachen algebraischen Umformungen, die zur Berechnung einer neuen Größe aus den einfließenden Größen nötig sind, nicht aufgeführt.

Gegebene Größen sind die Sollwerte der Partialdrücke von H_2 , CO , N_2 , CO_2 und CH_3OH sowie die Temperatur.

Gesuchte Größen sind die Einstellungen E_i der Massflowmeter in % ihres bekannten maximalen Durchflusses (max. Durchfluß s. Abschnitt 6.1) und der Gesamtdruck P . Diese Größen sind in dem Fließschema stark umrandet.

Zunächst wurde die Reaktionsgeschwindigkeit für die Sollwerte P_{H_2} und P_{CO} und für die Temperatur T geschätzt. Dazu diente eine empirische Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit R , die über die Messungen aus Serie A nach einem Potenzansatz erstellt wurde:

$$R = 1588 \cdot e^{-2973/T} \cdot P_{H_2}^{1.2} \cdot P_{CO}^{0.546} \quad (6.1)$$

Der Schätzwert von R diente, wie aus dem Fließbild in Abb. 6.3 deutlich wird, mit zur Berechnung des Ausgangsvolumenstromes $\dot{V}_G^1$. Hierbei war es wünschenswert, jedoch nicht unbedingt wichtig, genaue Werte für R zu erhalten. Die Berechnung diente insgesamt dazu, eine Basis für eine spätere Korrektur zu schaffen. Allerdings vergrößerte sich der Zeitaufwand für einen Meßdurchgang für den Fall, daß eine Korrektur nötig wurde, erheblich, da insgesamt zweimal gewartet werden mußte, bis sich stationäre Bedingungen im Reaktor eingestellt hatten.

Mit dem Sollwert des Methanolpartialdruckes und dem berechenbaren Gesamtdruck ließ sich der Sollwert des Methanolgehaltes im Reaktor bzw., da ein vollständig durchmischter Rührkessel vorlag, im Abgas berechnen. CH_3OH wurde bei der Berechnung als Schlüsselkomponente gewählt, da sich der aktuelle Wert des Methanolgehaltes im Abgas (Istwert) gaschromatographisch relativ schnell und direkt bestimmen ließ.

Mit der Stöchiometrie der Reaktion (1) konnten die Gasbilanzen der Komponenten H_2 , CO , N_2 und CO_2 über den Sollwert des Methanolgehaltes im Reaktor $x_{CH_3OH}^1$ formuliert werden, wobei N_2 und CO_2 als Inertgase behandelt wurden. Diese fanden dann bei der Berechnung der einzelnen Eingangsvolumenströme $\dot{V}_{G,i}^0$ Verwendung.

Mit den Werten der einzelnen Eingangsvolumenströme ließen sich über die maximalen Durchflußraten der Durchflußregler (s. Abschnitt 6.1) deren einzustellende Werte E_i in % des maximalen Durchflusses berechnen. Die Werte für E_i sowie die Temperatur T und der Druck P wurden vor dem Versuchslauf eingestellt. Darauf wurde abgewartet, bis stationäre Verhältnisse im Reaktor herrschten.

Korrektur der Einstellungen:

Da die Methanolbildungsrate über Gl. (6.1) nur geschätzt werden konnte, hatten die eingestellten Werte an den Durchflußreglern nur Näherungscharakter gegenüber den tatsächlich gesuchten Werten. Wegen der Bedeutung des Methanols als Schlüsselkomponente in der vorangehenden Berechnung, konnte die prozentuale Abweichung des Istwertes vom Sollwert des Methanolgehaltes im Reaktor als Maß für die Güte der getroffenen Einstellung dienen. Diese Abweichung berechnet sich nach

$$\Delta\% = \frac{x_{\text{CH}_3\text{OH, ist}} - x_{\text{CH}_3\text{OH, soll}}}{x_{\text{CH}_3\text{OH, soll}}} \times 100 \% \quad (6.2)$$

War die Abweichung null, dann stimmten auch die anderen Partialdrücke mit ihren Sollwerten überein und die getroffenen Einstellungen der Durchflußregler brauchten nicht korrigiert zu werden. Ebenfalls wurde von einer Korrektur der Einstellungen abgesehen, wenn sich aus dem Meßwert für den Methanolgehalt (Istwert) über Gl. (6.2) eine Abweichung von 10 % und geringer ergab. In diesen Fällen konnte der Versuchslauf unverzüglich gestartet werden.

Falls sich aus Gl. (6.2) eine Abweichung von mehr als $\pm 10\%$ ergab, wurde durch proportionale Veränderung der Einstellungen der einzelnen Durchflußregler eine Korrektur vorgenommen. Dabei blieb die zuvor berechnete Eingangszusammensetzung unverändert. In den meisten Fällen genügte nur eine Korrektur, um nach erneuter Messung von $x_{\text{CH}_3\text{OH, ist}}$ und Bestimmung der Abweichung nach Gl. (6.2) die Bedingung $\Delta\% < 10\%$ zu erfüllen. Bei den Messungen der Serie B mit Variation des Methanolpartialdruckes waren jedoch oft mehrere Korrekturen nötig, bis die Abweichung geringer als 10 % war und mit dem Versuchslauf begonnen werden konnte.

Vorgegeben bzw. eingeführt:

Sollwerte:

$P_{H_2}, i, CO, CH_3OH, P_{N_2}, i, CO_2, i$

Methanolbilanz: $\frac{mol}{min}$

$$0 = 0 - N_{CH_3OH} + Rm_{Kat} \cdot 60$$

Ideales Gasgesetz:

$$\dot{V}_G^1 \cdot x_{CH_3OH}^1 = \dot{V}_{CH_3OH}^1 = N_{CH_3OH}^1 \cdot \frac{Rg \cdot Ta}{Pa} \cdot 10^3$$

$$Ta = 298,15 \text{ K}, Pa = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}, Rg = 8,314 \text{ J/Kmol}$$

Gasbilanzen der Komponenten bei Ta, Pa :

$$0 = \dot{V}_{Gi}^0 - \dot{V}_G^1 + v_{i(1)} \dot{V}_{G,CH_3OH}^1$$

$i = H_2, CO, N_2, CO_2$

Maximaler Volumenstrom der Durchflußregler bei Ta, Pa :

$$\dot{V}_{MFM_i} \quad i = H_2, CO, N_2, CO_2$$

GC-Analyse des Abgases:

$$x_{CH_3OH, ist}^1$$

Berechnung:

Reaktionsgeschwindigkeit Gl. (6.1):

$$R = a \cdot e^{b/T} \cdot P_{CO}^a \cdot P_{H_2}^b$$

Gesamtdruck:

$$p = \frac{p}{1}$$

Molanteile der Komponenten im Reaktor:

$$x_i = \frac{p_i}{p}$$

$i = H_2, CO, CH_3OH, N_2, CO_2$

Ausgangsvolumenstrom:

$$\dot{V}_G^1 = \frac{R \cdot m_{Kat} \cdot Rg \cdot Ta \cdot 6 \cdot 10^3}{x_{CH_3OH}^1 \cdot Pa}$$

Eingangsvolumenströme der Komponenten bei Ta, Pa :

$$\begin{aligned} \dot{V}_{Gi}^0 &= \dot{V}_G^1 - v_{i(1)} \dot{V}_{G,CH_3OH}^1 \\ &= \dot{V}_G^1 (1 - v_{i(1)} x_{CH_3OH}^1) \end{aligned}$$

Einstellung der Durchflußregler in % des max. Durchflusses:

$$E_i = \frac{\dot{V}_{G,i}^1}{\dot{V}_{MFM_i}} \times 100$$

Abweichung des aktuellen Wertes $x_{CH_3OH, ist}$ vom Sollwert $x_{CH_3OH}^1$

$$\Delta x = \frac{x_{CH_3OH, ist}^1 - x_{CH_3OH}^1}{x_{CH_3OH}^1}$$

Korrektur der Einstellung:

$$E_{i,j} = 1 - (E_{i,j-1})^{100}$$

Abb. 6.3 Fließschema zur isosystatischen Meßmethode

Diese Art der Vorausberechnung der Einstellungen und des Druckes entspricht einer konzentrationsgeregelten Arbeitsweise mit dem Methanolgehalt als Regelgröße und dem Gesamtvolumenstrom (bei vorgegebener Eingangszusammensetzung) als Stellgröße. Die Vorteile der konzentrationsgeregelten Arbeitsweise wurden von Löwe et al. /34/ beschrieben.

Eine Übersicht der Sollwerte, Mittelwerte und Streuungen der Partialdrücke gibt Tab. 6.6. Zu ihrer Berechnung sind die Versuchsläufe herangezogen worden, bei denen der betrachtete Partialdruck jeweils konstant gehalten werden sollte (s. Tab. 6.2). Die Berechnungen basieren bei H_2 , CO und CH_3OH auf 32 Meßwerten, bei CO_2 und N_2 , da beides Inertgase sind, auf 48 Meßwerten.

Tab. 6.6 Vergleich von Istwerten und Sollwerten der Partialdrücke bei isosystatischer Arbeitsweise, Serie B

	H_2	CO	CH_3OH	N_2	CO_2
P_{soll}/MPa	1.5	1.0	0.2	0.6	0.1
P_{mitt}/MPa	1.543	1.012	0.200	0.62	0.103
Standardabw. σ	0.095	0.071	0.020	0.039	0.009
% Dev, (P_{mitt})	6.16	7.06	9.97	6.34	8.55

6.6 MESSDATENAUSWERTUNG

Bei den Versuchsläufen fielen Werte an, die direkt von den angeschlossenen Meßgeräten in den dazugehörigen Einheiten abgelesen wurden. Eine Liste, die die notierten Daten angibt, findet sich mit den Eintragungen für einen Versuchslauf in Abschnitt A.5. Die bei den einzelnen Versuchsläufen erhaltenen Meßwerte wurden dann manuell auf einen Datenfile geschrieben, der von einem Auswerteprogramm direkt gelesen werden konnte. Mit diesem Programm wurden folgende Größen für jeden Versuchslauf berechnet, wobei die in den Formeln auftretenden Symbole wie folgt definiert sind:

Indices oben: 0 vor dem Reaktor
 1 im Reaktor
 * nach dem Kaltabscheider

Konstanten: $T_0 = 273.15 \text{ K}$
 $P_0 = 0.1013 \text{ MPa}$
 $R_g = 8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$

6.6.1 Verhältnisse H_2 zu CO (Eingang, Ausgang), Eingangsvolumenstrom, Umsätze und Verbrauchsverhältnis

Mit Hilfe der Längen des Janak-Chromatogramms können folgende Kenngrößen auf einfache Weise berechnet werden:

H_2/CO -Eingangsverhältnis (Inlet ratio):

$$I = \frac{x_{H_2}^0}{x_{CO}^0} = \frac{l_{H_2}^0}{l_{CO}^0} \quad (6.3)$$

Das Verhältnis der Molanteile entspricht dem Quotienten der einzelnen Längen eines Janak-Chromatogramms.

Entsprechend gilt für das H_2/CO -Ausgangsverhältnis (Exit ratio):

$$E = \frac{x_{H_2}^1}{x_{CO}^1} = \frac{l_{H_2}^*}{l_{CO}^*} \quad (6.4)$$

Ausgangsvolumenstrom:

Der Volumenstrom, der die Anlage verließ, wird mit "Ausgangsvolumenstrom" bezeichnet. Er wird angegeben in Nl/min (0°C und 0.1013 MPa). Aus den an der Gasuhr abgelesenen Volumina, den Zeitpunkten für Anfang und Ende des Bilanzzeitraumes, der Tagesraumtemperatur T_d und dem Tagesdruck P_d wird der Ausgangsvolumenstrom berechnet nach

$$\dot{V}_G^* = \frac{\Delta V}{\Delta t} \cdot \frac{P_d}{P_0} \cdot \frac{T_0}{T_d} \quad (6.5)$$

Eingangsvolumenstrom:

Der Eingangsvolumenstrom kann über den Ausgangsvolumenstrom und die Janakanalyse berechnet werden. Er war größer als der Ausgangsvolumenstrom, da durch die Reaktion sowie durch die Abschei-

dung flüssigen Methanols im Kaltabscheider ein Volumenschwund eintrat. Da bei dem Inertgas N_2 der Volumenstrom vor Eintritt und nach Verlassen der Anlage unverändert war, lautet die mit Volumenströmen formulierte Inertgasbilanz, aufgelöst nach dem Eingangsvolumenstrom:

$$\dot{V}_G^0 = \dot{V}_G^* \cdot \frac{x_{N_2}^*}{\lambda_{N_2}} \quad (6.6)$$

Die in Gl. (6.6) auftretenden Molanteile von N_2 vor dem Reaktor und nach dem Kaltabscheider waren wegen der Volumeneffekte durch die Reaktion und die Kondensation nicht gleich. Es ist jedoch in diesem Fall nicht nötig, die Molanteile von N_2 zu kennen, da das Verhältnis der Molanteile vor dem Reaktor und nach dem Kaltabscheider dem Verhältnis der Längen von N_2 der beiden Janak-Chromatogramme für Eingangs- und Abgasanalyse entspricht. Damit kann man statt Gl. (6.6) schreiben:

$$\dot{V}_G^0 = \dot{V}_G^* \cdot \frac{l_{N_2}^*}{l_{N_2}^0} \quad (6.7)$$

Umsätze:

Auch zur Bestimmung der Umsätze der Reaktanden ist die Kenntnis der einzelnen Molanteile vor und im Reaktor nicht erforderlich, da sich die Umsätze unter Berücksichtigung der Inertgasbilanz ebenfalls direkt aus den einzelnen Längen der Komponenten der Janak-Chromatogramme bestimmen lassen.

Mit der Definition des H_2 -Umsatzes:

$$x_{H_2} = 1 - \frac{N_{H_2}^*}{N_{H_2}^0} \quad (6.8)$$

gilt nach Einführung des idealen Gasgesetzes und Kürzen:

$$x_{H_2} = 1 - \frac{\dot{V}_G^* \cdot x_{H_2}^*}{\dot{V}_G^0 \cdot x_{H_2}^0} \quad (6.9)$$

Mit Gl. (6.7) und dem Ersatz des Verhältnisses der Molanteile ($x_{H_2}^*/x_{H_2}^0$) durch das Verhältnis der Längen von H_2 der Janak-Chromatogramme läßt sich der H_2 -Umsatz aus den Janakanalysen des Eingangsgases und des Abgases bestimmen nach:

$$x_{H_2} = 1 - \frac{l_{N_2}^0 \cdot l_{H_2}^*}{l_{N_2}^* \cdot l_{H_2}^0} \quad (6.10)$$

Analog läßt sich für den CO-Umsatz schreiben:

$$x_{CO} = 1 - \frac{l_{N_2}^0 \cdot l_{CO}^*}{l_{N_2}^* \cdot l_{CO}^0} \quad (6.11)$$

und für den Synthesegasgesamtumsatz x_{CO+H_2} :

$$x_{CO+H_2} = 1 - \frac{l_{N_2}^0 \cdot (l_{H_2}^* + l_{CO}^*)}{l_{N_2}^* \cdot (l_{H_2}^0 + l_{CO}^0)} \quad (6.12)$$

H_2 zu CO-Verbrauchsverhältnis (usage ratio):

Das Verbrauchsverhältnis von H_2 zu CO ist definiert als

$$U = \frac{\Delta N_{H_2}}{\Delta N_{CO}} \quad (6.13)$$

oder mit dem idealen Gasgesetz und nach Kürzen

$$U = \frac{\dot{V}_G^0 \cdot x_{H_2}^0 - \dot{V}_G^* \cdot x_{H_2}^*}{\dot{V}_G^0 \cdot x_{CO}^0 - \dot{V}_G^* \cdot x_{CO}^*} \quad (6.14)$$

Mit Gl. (6.6) gilt nach Umformen

$$U = \frac{(x_{H_2}/x_{N_2})^0 - (x_{H_2}/x_{N_2})^*}{(x_{CO}/x_{N_2})^0 - (x_{CO}/x_{N_2})^*} \quad (6.15)$$

bzw. nach Ersatz der Verhältnisse der Molanteile durch die Längen der Janak-Chromatogramme

$$U = \frac{(l_{H_2}/l_{N_2})^0 - (l_{H_2}/l_{N_2})^*}{(l_{CO}/l_{N_2})^0 - (l_{CO}/l_{N_2})^*} \quad (6.16)$$

6.6.2 Molanteile im Reaktor, Bilanzierung

Molanteile der Komponenten im Reaktor:

Da die Abgasanalyse bis auf die CH_3OH -Bestimmung nach dem Kaltabscheider erfolgte und durch Kondensation von Methanol im Kaltabscheider ein Volumeneffekt auftrat, konnten die Molanteile von H_2 , CO , N_2 und CO_2 im Reaktor nicht direkt aus der Analyse des Abgases bestimmt werden.

Zur Bestimmung der Molanteile wird zunächst der Gasstrom $\dot{V}_G^1$ berechnet, der den Reaktor verläßt. Er setzt sich additiv aus dem nach Gl. (6.5) berechenbaren Ausgangsvolumenstrom und der im Kaltabscheider pro Bilanzzeitraum kondensierten Methanol(Gas)menge zusammen:

$$\dot{V}_G^1 = \dot{V}_G^* + \frac{m_{CH_3OH}}{\Delta t \cdot 32} \cdot \frac{R_g \cdot T_0}{P_0} \cdot 10^3 \quad (6.17)$$

Da im Abscheider nur Methanol kondensierte (neben Spuren von Wasser und Nebenprodukten, die vernachlässigt werden), waren die Gasströme aller anderen Gase vor und nach dem Abscheider unverändert. Diese lassen sich sowohl mit den Molanteilen im Reaktor als auch mit denen nach dem Kaltabscheider wie folgt formulieren:

$$\dot{V}_{Gi}^1 = \dot{V}_G^1 \cdot x_i^1 = \dot{V}_G^* \cdot x_i^* \quad (6.18)$$

$$i = H_2, CO, N_2, CO_2$$

Aufgelöst nach dem unbekannten Molanteil x_i^1 und nach Einführung der Längen des Janak-Chromatogramms zur Bestimmung der Molanteile der Gase nach dem Kaltabscheider erhält man

$$x_i^1 = \frac{\dot{V}_G^*}{\dot{V}_G^1} \cdot \frac{l_i^*}{l_{\text{ges, Janak}}} \quad (6.19)$$

Die in Gl. (6.19) vorkommende Gesamtlänge des Janak-Chromatogramms $l_{\text{ges, Janak}}$ ist eine Apparatekonstante. Sie ergibt sich aus der Summe der Längen der detektierten Gase korrigiert um den Anteil der Gase, die aufgrund des Detektionsprinzips (Absorptionsdetektor) nicht im Chromatogramm erschienen sind. Dies waren im vorliegenden Fall die Gase CO_2 , was im Detektor vollständig durch KOH absorbiert wurde, und das gut wasserlösliche CH_3OH . Mit steigendem Gehalt von CO und CH_3OH sank die sichtbare Gesamtlänge des Chromatogramms. Die tatsächliche Länge wird berechnet nach:

$$l_{\text{ges, Janak}} = \frac{\sum_i l_i}{1 - (x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CH}_3\text{OH}})^*} \quad (6.20)$$

$$i = \text{H}_2, \text{CO}, \text{N}_2$$

Hierin kommt der Molanteil des Methanols nach dem Kaltabscheider vor. In erster Näherung ist er über den Dampfdruck des Methanols bei der Abscheidetemperatur berechenbar. Zur Auswertung wurde dieser Molenbruch jedoch über eine Methanolbilanz für den Kaltabscheider berechnet. Die Methanolbilanz für den Kaltabscheider, formuliert in Gasvolumenströmen des Methanols bei Standardbedingungen, lautet:

$$\dot{V}_G^* \cdot x_{\text{CH}_3\text{OH}}^* = \dot{V}_G^1 \cdot x_{\text{CH}_3\text{OH}}^1 - \frac{m_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\Delta t \cdot 32} \cdot \frac{R_g \cdot T_o \cdot 10^3}{P_o} \quad (6.21)$$

Der in dieser Gleichung vorkommende Gesamtvolumenstrom am Reaktorausgang $\dot{V}_G^1$ läßt sich nach Gl. (6.17) ausdrücken. Umformung führt zu:

$$x_{\text{CH}_3\text{OH}}^* = x_{\text{CH}_3\text{OH}}^1 \cdot (1 + A) - A$$

mit

(6.22)

$$A = \left(\frac{m_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\Delta t \cdot 32} \cdot \frac{R_g \cdot T_o \cdot 10^3}{P_o} \right) \cdot \frac{1}{\hat{V}_G^*},$$

wobei der Faktor A das Verhältnis aus dem kondensierten Methanolgasstrom und dem Abgasstrom angibt. Der abgeschiedene Methanolgasstrom wird hier aus der pro Bilanzzeitraum abgeschiedenen Stoffmenge des Methanols über das ideale Gasgesetz berechnet.

Mit $x_{\text{CH}_3\text{OH}}^*$ kann nun die Gesamtlänge $l_{\text{ges,Janak}}$ nach Gl. (6.20) berechnet werden. Obwohl sie eine Apparatekonstante ist und eigentlich nur einmal bestimmt werden müßte, wurde sie zur Mitteilung von Meßfehlern für jeden Versuchslauf erneut berechnet. Mit der Gesamtlänge des Janak-Chromatogramms der Abgasanalyse und nach Formulierung von $\hat{V}_G^1$ über Gl. (6.17) sowie Umformen erhält man aus Gl. (6.19) für die Molanteile der Komponenten im Reaktor:

$$x_i^1 = \frac{1}{1 + A} \cdot \frac{l_i}{\sum_i l_i} \cdot [x_{\text{CH}_3\text{OH}}^1 \cdot (1 + A) - A - x_{\text{CO}_2}^*] \quad (6.23)$$

$$i = \text{H}_2, \text{CO}, \text{N}_2$$

Zur Bestimmung des Molanteils von CO_2 im Reaktor wurde statt des Quotienten $l_i / \sum l_i$ der über den Infrarotdetektor gemessene CO_2 -Gehalt in die obige Gleichung eingesetzt.

Bilanzierung:

Zur Kontrolle der Meßtechnik wurden Bilanzen für die Elemente Sauerstoff und Kohlenstoff durchgeführt. Die Differenz von Zu- und Abstrom jedes Elementes muß bei stationärer Betriebsweise Null ergeben. Da die Elemente nicht frei, sondern chemisch gebunden vorkamen, werden die Bilanzen über Stoffmengenströme formuliert.

O-Bilanz:

$$0 = (N_{CO} + 2 N_{CO_2})^O - (N_{CO}^* + 2 N_{CO_2}^* + N_{CH_3OH}^1) \quad (6.24)$$

$$N_O^E = (\quad) , (\quad) = N_O^A$$

Hier ist mit $N_O^{E,A}$ der Stoffstrom des chemisch gebundenen Elementes O am Eingang bzw. am Ausgang bezeichnet. Nach Einführung von Molanteilen und mit dem idealen Gasgesetz lautet Gl. (6.24):

$$0 = \dot{V}_G^O \cdot (x_{CO} + 2 x_{CO_2})^O - \dot{V}_G^* \cdot (x_{CO} + 2 x_{CO_2})^* - \dot{V}_G^1 \cdot x_{CH_3OH}^1 \quad (6.25)$$

oder nach Umformung

$$0 = x_{CO}^O + 2 x_{CO_2}^O - \frac{1_{N_2}^O}{1_{N_2}^*} \cdot (x_{CO} + 2 x_{CO_2})^* - \frac{\dot{V}_G^1}{\dot{V}_G^O} x_{CH_3OH}^1 \quad (6.26)$$

Die Abweichung der Bilanz wird definiert als

$$\% \text{ Abw, O} = \frac{N_O^E - N_O^A}{N_O^E} \times 100 \% \quad (6.27)$$

bzw. nach Formulierung der Stoffströme über Volumenströme und Molanteile und nach Umformung

$$\% \text{ Abw, O} = 1 - \frac{\dot{V}_G^* \cdot (x_{CO} + 2 x_{CO_2})^* + \dot{V}_G^1 \cdot x_{CH_3OH}^1}{\dot{V}_G^O \cdot (x_{CO} + 2 x_{CO_2})^O} \quad (6.28)$$

Mit Gl. (6.7) und Gl. (6.17) ergibt sich dann für die O-Bilanz, wobei der Faktor A in Gl. (6.22) angegeben ist:

$$\% \text{ Abw, O} = 1 - \frac{1_{N_2}^O}{1_{N_2}^*} \cdot \left[\frac{(x_{CO} + 2 x_{CO_2})^*}{(x_{CO} + 2 x_{CO_2})^O} + (1 + A) \cdot x_{CH_3OH}^1 \right] \quad (6.29)$$

Auf demselben Weg erhält man für die Abweichung der C-Bilanz:

$$\% \text{ Abw. C} = 1 - \frac{1_{N_2}^0}{1_{N_2}^*} \cdot \left[\frac{(x_{CO} + 2 x_{CO_2})^*}{(x_{CO} + 2 x_{CO_2})^0} + (1 + A) \cdot x_{CO_3OH}^1 \right] \quad (6.30)$$

Die nach Gl. (6.29) bzw. Gl. (6.30) errechneten Bilanzabweichungen sind für einige Läufe der Meßserie B in Tabelle 6.3 aufgeführt. Zusätzlich sind die Mittelwerte und die Standardabweichungen der aufgeführten Bilanzabweichungen angegeben.

Bei statischer Verteilung der Meßfehler müßte sich nach der Auswertung vieler Messungen eine mittlere Abweichung der Bilanzen um null ergeben. Nach Auswertung aller Bilanzen der Meßserie B ergab sich bei 88 Versuchsläufen für die O-Bilanzen ein Mittelwert von -0.179 % bei einer Standardabweichung von 2.215 %. Die Auswertung der C-Bilanzen ergab als Mittelwert -0.066 % und für die Standardabweichung 2.223 %.

Da die Mittelwerte der Bilanzgleichungen nicht wesentlich von null abweichen, kann geschlossen werden, daß die Abweichungen der einzelnen Bilanzen nicht durch systematische Fehler begründet sind.

Tab. 6.3 Bilanzen über die Meßanlage (ausgewählte Läufe, Serie B)

Lauf- Nr.	T °C	R mol/(h · kg)	O-Bil. % Abw.	C-Bil. % Abw.
74	245.5	14.20	-1.502	-1.087
75	245.5	10.49	1.040	1.505
76	245.5	5.80	-1.647	-0.271
77	245.5	4.48	-2.696	-1.529
78	245.5	11.88	3.097	3.544
79	245.5	11.41	1.423	0.691
80	245.5	9.04	0.195	-0.355
82	258.0	32.26	0.852	1.583
83	258.0	30.34	-1.432	-1.697
Mittelwerte:			-0.074 (-0.179)	0.265 (-0.066)
Standardabweichungen:			1.754 (2.215)	1.625 (2.223)

(): Auswertung für alle Läufe

6.6.3 Gelöstgaskonzentration, Reaktionsgeschwindigkeit, Gleichgewichtsentfernung

Gelöstgaskonzentration:

Die Konzentration der gelösten Gase im Suspensionsmedium, angegeben in mol (Gas)/m³ (Lösungsmittel), wird mit Verwendung der in Abschnitt 5.6 ermittelten Henrykonstanten berechnet nach

$$c_{L_i} = c_{L_i}^* = \frac{P_i}{H_{e_i}} = \frac{P \cdot x_i^1}{H_{e_i}} \quad (6.31)$$

$i = H_2, CO, CH_3OH, CO_2$ Index *: Gleichgewicht

Hierbei gilt die Annahme, daß bei den während der Synthese herrschenden Drücken ideale Verhältnisse in der Flüssigkeit vorlagen. Außerdem wird vorausgesetzt, daß die k_{La} -Werte des flüssigkeitsseitigen Stoffüberganges groß genug waren, um den Stofftransport der gelösten Gase von der Phasengrenze ins Phaseninnere bei geringem treibenden Konzentrationsgefälle zu gewährleisten. Damit war die Gelöstgaskonzentration im Phaseninneren annähernd gleich deren Konzentration bei Wegfall eines Stofftransportes, also nach Einstellung des Lösungsgleichgewichtes.

Reaktionsgeschwindigkeit:

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird aus dem gebildeten Stoffmengestrom des Methanols (angegeben in mol (CH₃OH) pro Stunde und Kilogramm getrockneten, unreduzierten Katalysators) berechnet nach

$$R_{exp} = \dot{V}_G^1 \cdot x_{CH_3OH}^1 \cdot \frac{1}{m_{Kat}} \cdot \frac{P_o \cdot 60 \cdot 10^{-3}}{T_o \cdot R_g} \quad (6.32)$$

Die in Gl. (6.32) auftretenden Konstanten dienen der Umrechnung des Volumenstromes $\dot{V}_G^1$ (angegeben in l/min) in den entsprechenden Stoffstrom (angegeben in mol/h) mit Hilfe des idealen Gasgesetzes.

Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit nach Gl. (6.32) setzt voraus, daß die Selektivität der Synthesegasverbrauchsge-

digkeit bezüglich der Methanolbildung gleich eins ist. Vergleiche der Reaktionsgeschwindigkeit R_{exp} nach Gl. (6.32) mit den Verbrauchsgeschwindigkeiten CO und H_2 , berechnet nach

$$R_{\text{CO}} = \dot{V}_{\text{G}}^0 \cdot x_{\text{CO}}^0 \cdot X_{\text{CO}} \cdot \frac{1}{m_{\text{Kat}}} \cdot \frac{P_0 \cdot 60 \cdot 10^{-3}}{T_0 \cdot R_{\text{g}}} \quad (6.33a)$$

$$R_{\text{H}_2} = \dot{V}_{\text{G}}^0 \cdot x_{\text{H}_2}^0 \cdot X_{\text{H}_2} \cdot \frac{1}{m_{\text{Kat}}} \cdot \frac{P_0 \cdot 60 \cdot 10^{-3}}{T_0 \cdot R_{\text{g}}} \quad (6.33b)$$

ergeben, wie aus Tab. 6.4 zu entnehmen ist, ein Verhältnis um 1:1 bzw. 1:2. Diese Verhältnisse entsprechen der Stöchiometrie der Reaktion (1). Damit scheint die Annahme einer Selektivität von eins bei der Umsetzung von Synthesegas zu Methanol im vorliegenden Fall praktisch gerechtfertigt. Untermauert wird diese Annahme noch durch die Tatsachen, daß der Wassergehalt im Reaktor, an dem nach Abschnitt 2.3 das Ausmaß der stattfindenden Nebenreaktionen abgelesen werden kann, und der CO_2 -Umsatz bei den Versuchsläufen sehr gering war. Wasser konnte durch Umsatz von CO_2 mit H_2 zu CH_3OH und H_2O sowie durch Nebenreaktionen, wie Kohlenwasserstoffbildung und Bildung höherer Alkohole aus Synthesegas, entstehen. Kohlenwasserstoffe und höhere Alkohole wurden nur in geringen Mengen gefunden.

Tab. 6.4 Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit zu CH_3OH mit den Verbrauchsgeschwindigkeiten von CO und H_2 (Ausgewählte Daten, Serie B)

Lauf-Nr.	T °C	P_{CO_2} MPa	R mol/(h · kg)	R/RCO 1	R/RH ₂ 1
3	217	0.094	7.90	0.998	1.934
15	217	0.290	11.15	1.084	2.011
39	225.9	0.099	11.36	0.945	2.034
43	225.9	0.922	9.06	0.915	2.092
50	235.5	0.100	15.44	0.989	2.124
61	235.5	0.492	12.80	1.095	2.071
62	235.5	0.900	10.37	1.043	2.290
65	245.5	0.107	22.06	1.025	2.015
77	245.5	0.014	4.48	0.925	2.042
80	245.5	0.927	9.04	0.967	2.415*

* (evtl. geringe CO_2 -Beteiligung ($P_{\text{CO}_2} = 0,927$ MPa, vgl. Abschnitt A.4)

Gleichgewichtsentfernung:

Die Entfernung des Reaktionssystems von seinem thermodynamischen Gleichgewicht wurde in Abschnitt 2.3.1 definiert und kann über Gl. (2.9) berechnet werden. Die darin vorkommenden Partialdrücke der Komponenten im Reaktor ergeben sich aus dem gemessenen Gesamtdruck P und den nach Gl. (6.19) bestimmbaren Molanteilen x_i^1 der Komponenten im Reaktor nach

$$P_i = (P + 14,5)/145 \cdot x_i^1 \quad (6.34)$$

Die Konstanten in Gl. (6.34) dienen zur Umrechnung der Einheit des Drucksensors (Psi, Überdruck) in die Einheit MPa.

7. PHÄNOMENOLOGISCHE DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE

7.1 EINFLUSS DER PARTIALDROCKE UND DER TEMPERATUR

Die Anwendung des isosystatischen Meßverfahrens erlaubte es, die Reaktionsgeschwindigkeit direkt in Abhängigkeit von den Partialdrücken zu ermitteln. In Abb. 7.1 und 7.2 sind so erhaltene Daten für 4 verschiedene Temperaturen in Abhängigkeit vom CO- und H₂-Partialdruck (unter Konstanthaltung aller anderen Partialdrücke) wiedergegeben. Man erkennt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigenden Partialdrücken der betreffenden Komponenten ansteigt, wobei die Abhängigkeit vom H₂-Partialdruck deutlicher ausgeprägt ist. Bemerkenswert an den Ergebnissen ist, daß alle Meßpunkte, die bei einem Partialdruck P_{H_2} , $P_{CO} < 1,5$ MPa aufgenommen wurden, sehr dicht zusammenliegen und keine signifikante Temperaturabhängigkeit erkennen lassen. Erst bei höheren Drücken fächern sich die Kurven für die verschiedenen Temperaturen auf. Die Aufspaltung wird mit steigendem Partialdruck größer, was darauf hinweist, daß die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit partialdruckabhängig ist.

In Tab. 7.1 sind 3 ausgewählte Betriebszustände, bei denen verhältnismäßig hohe Partialdrücke von H₂ bzw. von CO vorlagen, zusammengestellt. Die temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeiten sind in Abb. 7.3 in Form eines Arrhenius-Diagramms dargestellt. Man erkennt 3 unterschiedliche Geraden, aus denen sich scheinbare Aktivierungsenergien von 22, 27 und 38 kJ/mol ergeben. Somit ist offensichtlich, daß die Temperaturabhängigkeit der Methanolsynthese von den Versuchsbedingungen abhängt. Das deutet darauf hin, daß bei der Methanolsynthese ein komplexes Reaktionssystem vorliegt, das wahrscheinlich nicht durch einen einfachen Reaktionsgeschwindigkeitsansatz erfaßt werden kann.

Tab. 7.1 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Betriebszuständen

Nr.	H ₂ MPa	P _{CO} MPa	P _{N₂} MPa	P _{CO₂} MPa	P _{CH₃OH} MPa	E _a , scheinbar kJ/mol
1	2.9	1.0	0.6	0.1	0.2	38
2	2.25	1.0	0.6	0.1	0.2	27
3	1.5	2.38	0.6	0.1	0.2	22

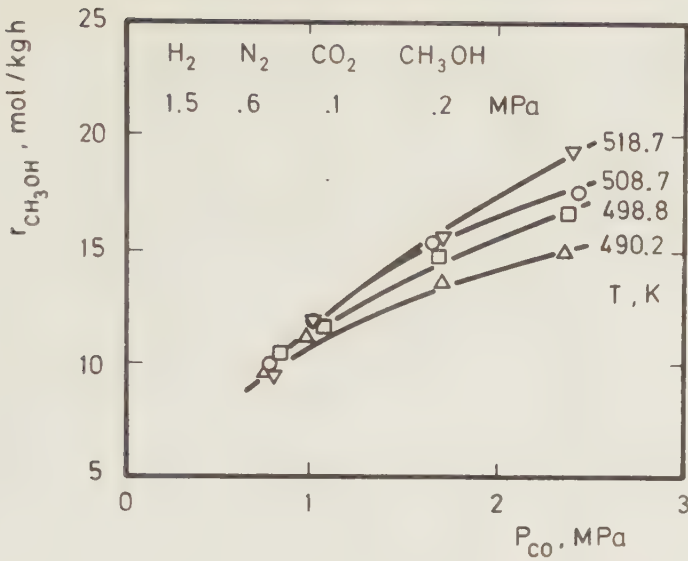


Abb. 7.1 Einfluß von P_{CO} auf die Reaktionsgeschwindigkeit

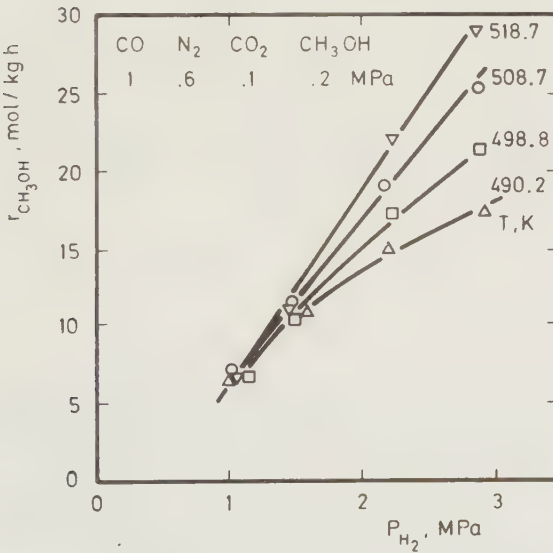


Abb. 7.2 Einfluß von P_{H_2} auf die Reaktionsgeschwindigkeit

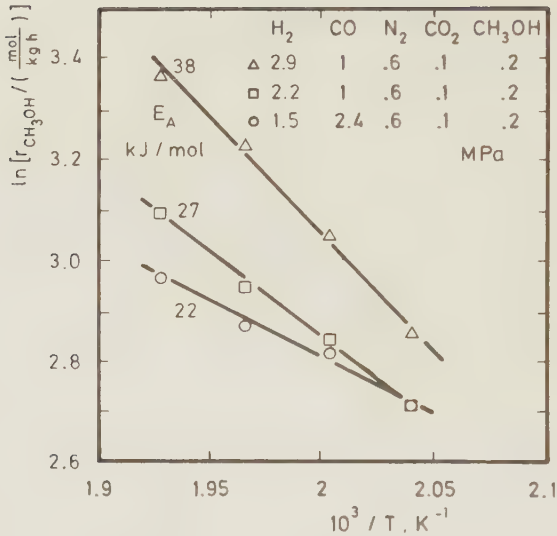


Abb. 7.3 Temperatureinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei 3 verschiedenen Betriebsbedingungen

Zunächst wurde geprüft, ob das Auftreten druckabhängiger Aktivierungsenergien dadurch verursacht sein könnte, daß die in Tab. 7.1 angegebenen Betriebsbedingungen sich bereits nahe am Gleichgewichtszustand befinden. In Abschnitt 2 war gezeigt worden, daß sich der Abstand vom chemischen Gleichgewicht günstig durch die dort definierte Größe

$$\Delta_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1 - \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{K_{p(1)} \cdot p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{CO}}} \quad (2.9)$$

darstellen läßt. In Abb. 7.4 sind nun Gleichgewichtsabstände in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Man erkennt, daß

- die Kenngröße $\Delta_{\text{CH}_3\text{OH}}$ in den 3 untersuchten Fällen größer als 0.8 ist, d.h. daß die Entfernung vom Gleichgewicht groß ist.
- der Gleichgewichtsabstand bei $p_{\text{H}_2} \approx 1.5$ MPa und $T = 490$ K größer ist als derjenige für $p_{\text{H}_2} = 3.0$ MPa und $T = 520$ K.

- die Kurve für den Betriebszustand 3, der zuvor zur niedrigsten Aktivierungsenergie von 22 kJ/mol führte, zwischen den beiden anderen Kurven verläuft.

Besonders aus dem letzten Befund kann geschlossen werden, daß sich das Auftreten verschiedener scheinbarer Aktivierungsenergien bzw. einer vom Druck abhängigen Temperaturabhängigkeit der Methanolbildungsrate nicht nur mit dem thermodynamischen Gleichgewichtsabstand erklären läßt.

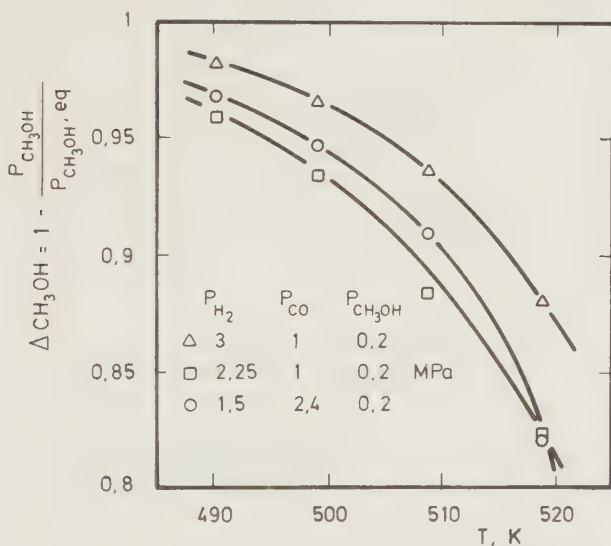


Abb. 7.4 Temperatureinfluß auf den Gleichgewichtsabstand bei 3 verschiedenen Betriebsbedingungen

Um den Einfluß des Methanolpartialdruckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu studieren, wurde dieser durch Variation des Eingangsgasstromes (und damit der Verweilzeit) verändert (vgl. Abschnitt 6.5). In Abb. 7.5 sind die Reaktionsgeschwindigkeiten gegen die mittlere Verweilzeit in der Gasphase aufgetragen. Die Daten beziehen sich auf konstante Partialdrücke von CO, H₂ und CO₂, so daß man für eine einfache Reaktion bei einer gegebenen Temperatur eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit erwarten würde.

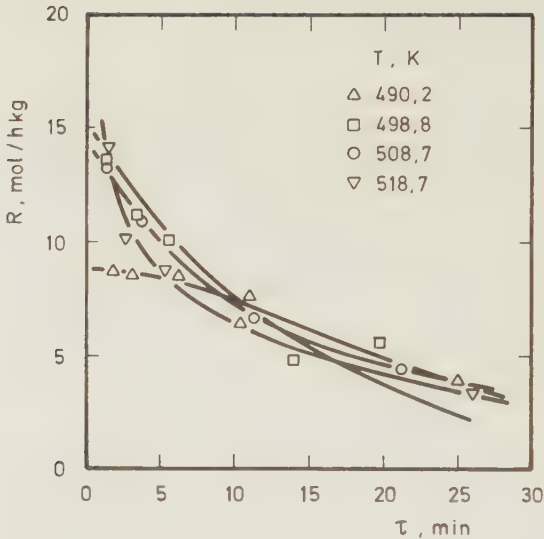


Abb. 7.5 Einfluß der Verweilzeit auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen

Da sich mit der Erhöhung der Verweilzeit bei den in Abb. 7.5 gezeigten Messungen ein höherer CH_3OH -Partialdruck im Reaktor aufbauen kann, ist anzunehmen, daß für den Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit die Zersetzung von CH_3OH (Rückreaktion) verantwortlich ist. Dies gilt jedoch nur sofern angenommen wird, daß keine anderen Zersetzungsprodukte außer CO und H_2 auftreten. Bemerkenswert an den in Abb. 7.5 dargestellten Ergebnissen ist auch hier wieder, daß eine Temperaturabhängigkeit praktisch nicht auszumachen ist. Die Daten spalten sich erst bei extrem geringen mittleren Verweilzeiten in Abhängigkeit von der Temperatur auf.

Für die in Abb. 7.5 dargestellten Daten wurden die Gleichgewichtsabstände nach Gl. (2.9) berechnet, die in Abb. 7.6 in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit aufgetragen sind. Es wird deutlich, daß die so transformierten Betriebsparameter sehr unterschiedliche Entfernungen vom Gleichgewicht aufweisen und eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit vorliegt. Während die für $T = 490$ K aufgenommenen Daten weit vom Gleichgewicht entfernt liegen, kommt

man bei hoher Temperatur und hohen Verweilzeiten erwartungsgemäß in Gleichgewichtsnähe. Die unterschiedlichen Werte der Gleichgewichtsentfernung $\Delta_{\text{CH}_3\text{OH}}$ können eine Erklärung dafür sein, daß die Temperaturabhängigkeit der in Abb. 7.5 gezeigten Meßwerte nicht erkennbar ist.

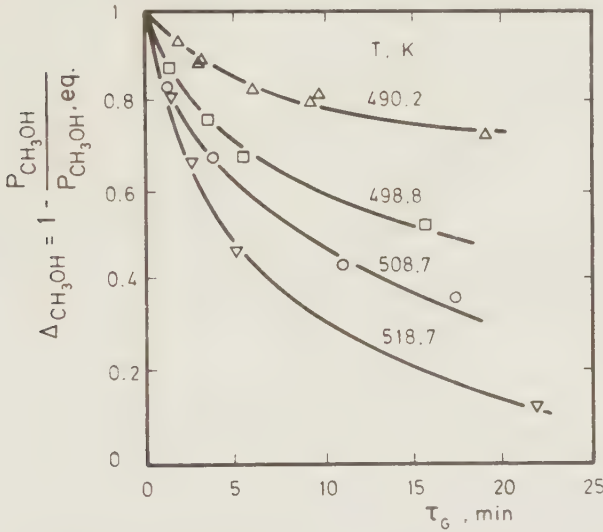


Abb. 7.6 Einfluß der Verweilzeit auf die Gleichgewichtsabstände bei verschiedenen Temperaturen

In Abb. 7.7 sind nun die Reaktionsgeschwindigkeiten bei $T = 518$ K gegen den Methanolpartialdruck aufgetragen, wobei wiederum die anderen Partialdrücke konstant sind. Man erkennt den drastischen Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit, was angesichts der in Abb. 7.6 gezeigten Gleichgewichtsabstände in erster Linie auf das verstärkte Einsetzen der Zerfallsreaktion mit Zunahme des CH_3OH -Partialdruckes (meßtechnisch realisiert durch Zunahme der Verweilzeit) zurückzuführen ist. Zusätzlich ist eventuell zu berücksichtigen, daß eine Inhibierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch das Produkt, z.B. durch konkurrierende Chemisorption an der Katalysatoroberfläche, vorliegen kann.

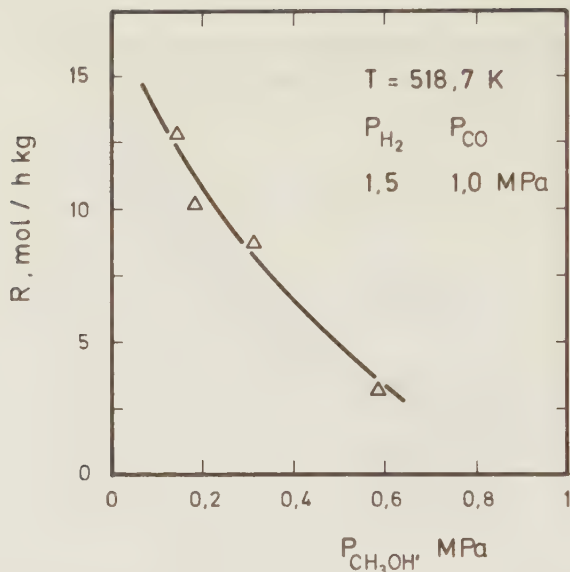


Abb. 7.7 Einfluß von P_{CH_3OH} auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Den für alle Temperaturen ähnlichen Einfluß von P_{CO_2} auf die Reaktionsgeschwindigkeit zeigt Abb. 7.8. Nach einem steilen Anstieg für $0 < P_{CO_2} < 0,1 \text{ MPa}$ folgt ein Maximum zwischen 0,1 und 0,2 MPa. Darauf setzt für $P_{CO_2} > 0,3 \text{ MPa}$ ein langsames Abfallen der Reaktionsgeschwindigkeit ein. Die Kurven sind für die drei unteren Temperaturen (490,2, 498,8 und 509,7 K) deutlich aufgespalten, wohingegen die zur höchsten Temperatur von 518,7 K gehörige Kurve beinahe mit derjenigen für $T = 498,8 \text{ K}$ zusammen verläuft. Auch bei diesen Messungen herrschen, wie Abb. 7.9 zeigt, sehr unterschiedliche Gleichgewichtsabstände, die den Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeiten in Abb. 7.8 beeinflussen. Insbesondere für $T = 518,7 \text{ K}$ sind die Gleichgewichtsabstände der Datenpunkte offenbar zu gering ($0,6 < \Delta_{CH_3OH} < 0,7$) im Vergleich zu denen der drei anderen Temperaturen ($\Delta_{CH_3OH} > 0,7$), um die zugehörige Kurve der Reaktionsgeschwindigkeit in Abb. 7.8 über der für $T = 509,7 \text{ K}$ verlaufen zu lassen. Die im allgemeinen stattfindende Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur wird in diesem Fall durch mit steigender Temperatur stattfindende Abnahme der Gleich-

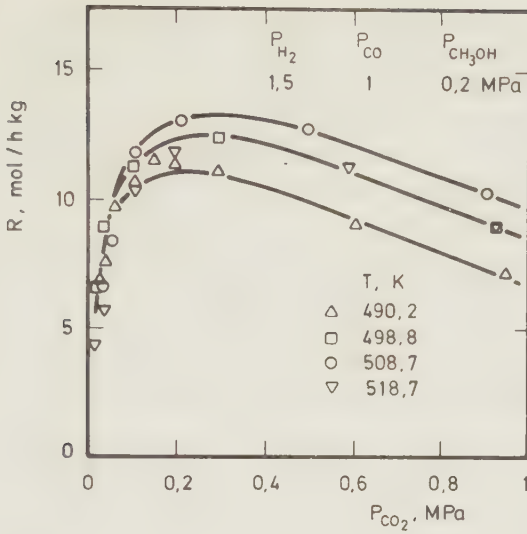


Abb. 7.8 Einfluß von P_{CO_2} auf die Katalysatoraktivität (Katalysator S3-85, BASF)

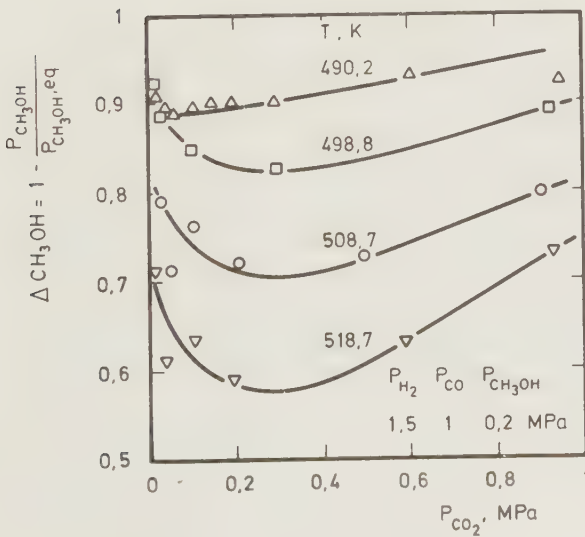


Abb. 7.9 Indirekter Einfluß von P_{CO_2} auf die Gleichgewichtsabstände bei verschiedenen Temperaturen

gewichtsentfernung überkompensiert. CO_2 wirkt in kleinen Konzentrationen aktivitätssteigernd auf Kupferkatalysatoren für die Methanolsynthese aus CO und H_2 (vgl. Abschnitt 3.1). Abb. 7.8 zeigt, daß ein höherer Partialdruck als zur Aufrechterhaltung der maximalen Aktivität des Katalysators nötig ist, zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß

- die Wasserproduktion verglichen mit der Reaktionsgeschwindigkeit auch bei höheren P_{CO_2} gering war.
- sich die Konvertierungsreaktion $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ nicht im Gleichgewicht befindet (s. Abschnitt 2.3.1).
- der CO_2 -Umsatz kleiner war als der experimentelle Fehler.

Mit diesen Anhaltspunkten läßt sich der Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit für $P_{\text{CO}_2} > 0.3 \text{ MPa}$ in Abb. 7.8 als Folge konkurrierender Adsorption von CO und CO_2 an den aktiven Zentren des Katalysators erklären. Diese Ergebnisse sind bereits für die Methanolsynthese im Gas/Feststoffsystem erhalten worden /18/.

Neben dem Partialdruck des Methanols und der Temperatur wirken auch noch die Partialdrücke von CO und H_2 auf die Gleichgewichtsentfernung ein. Den Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von P_{CO} und P_{H_2} sowie die dazugehörigen Gleichgewichtsabstände $\Delta_{\text{CH}_3\text{OH}}$ gibt Abb. 7.10 wieder. Für $P_{\text{CO}}, P_{\text{H}_2} < 1.5 \text{ MPa}$ ist der Gleichgewichtsabstand deutlich kleiner als 0.75. Zuvor wurde festgestellt, daß bei zu geringem Abstand vom Gleichgewicht die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit beeinflußt wird. Schon bei Werten von $0.8 < \Delta_{\text{CH}_3\text{OH}} < 0.9$ lag eine Beeinflussung der Temperaturabhängigkeit vor, die zu verschiedenen scheinbaren Aktivierungsenergien führte. Noch geringere Abstände vom Gleichgewicht können sogar wie in Abb. 7.5 gezeigt zu einer völligen Maskierung der Temperaturabhängigkeit führen, was auch die Ursache für das Zusammenlaufen der Kurven für $P_{\text{H}_2}, P_{\text{CO}} < 1.5 \text{ MPa}$ in Abb. 7.1 und 7.2 ist.

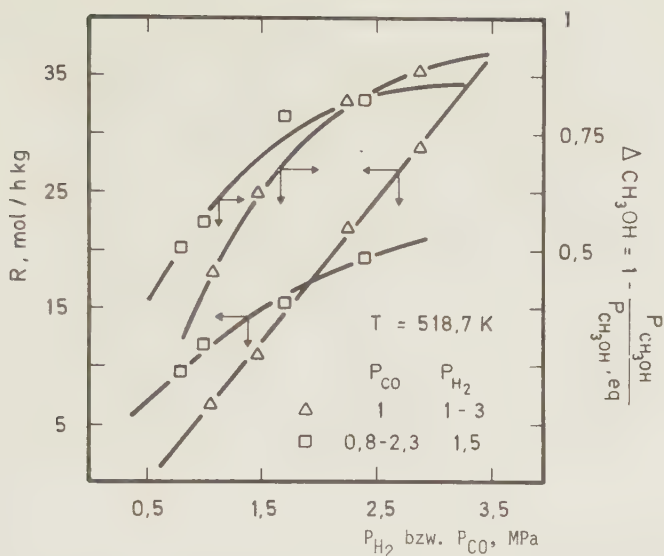


Abb. 7.10 Einfluß der Partialdrücke von CO und H₂ auf die Reaktionsgeschwindigkeit und den Gleichgewichtsabstand

7.2 SCHEINBARE AKTIVIERUNGSENERGIE DER REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT

Zuvor wurde deutlich, daß die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den herrschenden Betriebsbedingungen abhängt (s. Tab. 7.1). Bei hoher Methanolkonzentration im Reaktor oder bei hoher Temperatur, d.h. zusammengefaßt bei geringerem Abstand vom Gleichgewicht, zeigt die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit eine geringere Temperaturabhängigkeit als im umgekehrten Fall.

Ziel bei den Messungen zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Methanolbildung war es, die anfangs aufgetretene Situation, nämlich eine Beeinflussung der Temperaturabhängigkeit durch zu geringen Gleichgewichtsabstand zu vermeiden. Daher wurden zusätzliche Messungen bei hohen Gasdurchsätzen und niedrigem Gesamtdruck durchgeführt. Dabei stellten sich nur geringe Partialdrücke von CH₃OH im Reaktor ($P_{\text{CH}_3\text{OH}} < 0,03 \text{ MPa}$), und damit auch eine entsprechend große Entfernung vom thermodynamischen Gleichgewicht

ein. Die Reaktionsrate müßte dementsprechend durch den Methanolzerfall nur geringfügig beeinflußt gewesen sein. Die so gemessene Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und die zugehörigen Gleichgewichtsabstände zeigt Abb. 7.11. Hier ist der lineare Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur überraschend, da eigentlich ein exponentieller Anstieg zu erwarten ist. Obwohl die Umsätze sehr gering gehalten wurden, liegt der Gleichgewichtsabstand für die beiden höchsten Temperaturen von 520 und 530 K unter 0.95. Deshalb läßt sich eine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Rückreaktion bei diesen Temperaturen nicht sicher ausschließen. Die Auftragung der gemessenen Daten im Arrhenius-Diagramm in Abb. 7.2 und die Auswertung der Steigung nur für die ersten drei Punkte der Kurve (ausreichender Gleichgewichtsabstand) führt zu einer Aktivierungsenergie von 69 kJ/mol.

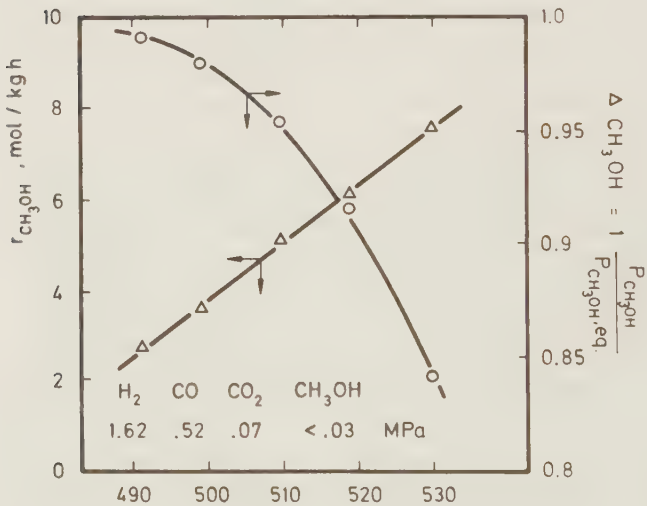


Abb. 7.11 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei niedrigem $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$

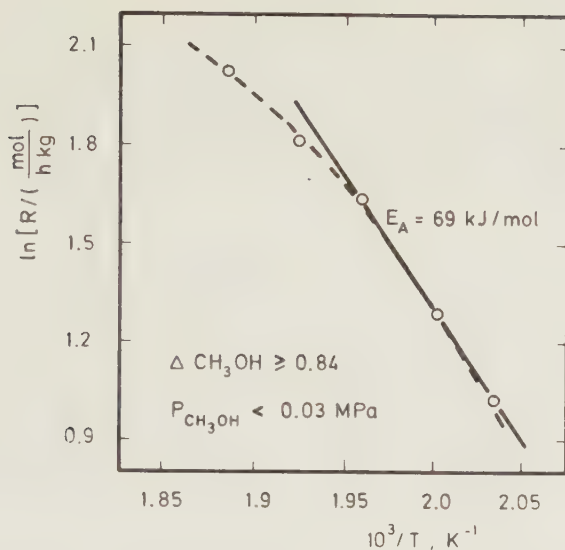


Abb. 7.12 Arrhenius-Auftragung, Auswertung für große Gleichgewichtsabstände

7.3 DRUCKABHÄNGIGKEIT DER REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT

Von besonderem Interesse zur Abschätzung der Katalysatorleistung bei variablen Gesamtdrücken ist die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei konstanter Zusammensetzung im Reaktor. Von Sherwin et al. /35/ durchgeführte Messungen bei Verwendung eines Dreiphasenreaktors zeigten bei einem Verhältnis $\text{H}_2/\text{CO} = 3$ und bei zwei verschiedenen Niveaus der Temperatur (250, 225°C) und der Raumgeschwindigkeit ($2700, 5800 \text{ m}^3 \text{ Gas (STP)}/\text{m}^3 \text{ Kat}$), daß die Methanolbildung linear vom Druck abhängt. Allerdings liegen dort nur sehr wenige Datenpaare vor. Die in Abb. 7.13 wiedergegebenen eigenen Messungen bei konstantem Verhältnis von $\text{H}_2/\text{CO} = 2,7$ im Reaktor und bei konstanter Verweilzeit zeigen ebenfalls eine lineare Druckabhängigkeit für $P > 1,5 \text{ MPa}$. Dieses Ergebnis steht jedoch bei näherer Betrachtung nicht im Einklang mit den Messungen von Sherwin et al., da die Raumgeschwindigkeit bei den eigenen Messungen, um die Verweilzeit konstant zu halten, entsprechend zum Gesamtdruck verändert wurde. Es hätte sich dann

eine überproportionale Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Druck ergeben müssen, um zu einer Übereinstimmung mit den Messungen von Sherwin et al. zu gelangen. Beim Verlauf der Messungen wurde wiederholt beobachtet, daß der Katalysator durch niedrige Gesamtdrücke schnell einen starken und irreversiblen Aktivitätsverlust erfuhr.

Die Steigerung des Gesamtdruckes bei unveränderter Zusammensetzung führt, wie in Abschnitt 2.3.1 gezeigt, zu einer Entfernung vom thermodynamischen Gleichgewicht. Bei der Annahme einer vernachlässigbaren Änderung der Fugazitätskoeffizienten der Gase mit dem Druck bedeutet dies, daß der proportionale Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Gesamtdruck bei konstanter Verweilzeit offensichtlich bis zu höheren Drücken extrapolierbar ist.

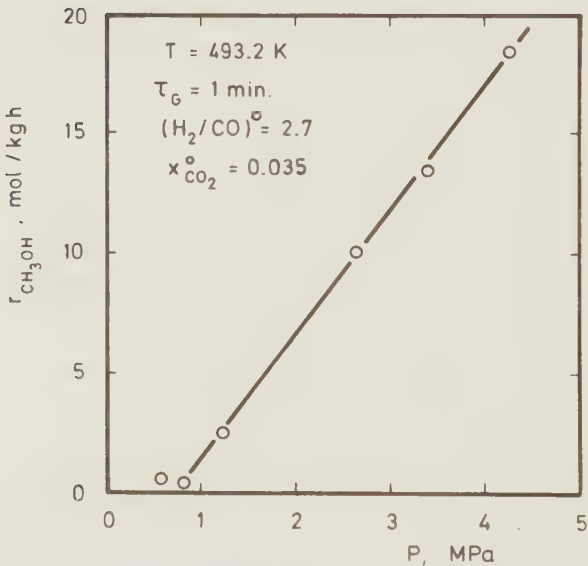


Abb. 7.13 Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

7.4 OPTIMALES VERHÄLTNIS VON H_2 ZU CO

Zur Erzielung einer optimalen Produktausbeute wird bei der technischen Methanolsynthese im Festbett das Verhältnis der Komponenten im Eduktgas nach folgender Gleichung eingestellt /36/:

$$\frac{P_{H_2}}{P_{CO}} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2}} = 2 \quad (7.1)$$

oder

$$\frac{P_{H_2}}{P_{CO}} \geq 2 + \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \quad (7.2)$$

Wegen der allgemein üblichen CO_2 - Zugabe bedeutet dies, daß das Eingangsverhältnis H_2/CO dann größer als 2 ist. Infolge der Reaktion vergrößert sich, wie in Abschnitt 9.3.1 gezeigt wird, das Verhältnis H_2/CO im Abgas umsatzabhängig. Abb. 7.14 zeigt den experimentell bestimmten Einfluß des Verhältnisses H_2/CO im Reaktor auf die Reaktionsgeschwindigkeit und auf den Gleichgewichtsabstand der Datenpunkte. Bei einem Verhältnis H_2/CO von ca. 2,5 tritt ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit auf, jedoch ist sein Einfluß im Reaktor im Bereich $1,5 < H_2/CO < 4$ nicht besonders ausgeprägt. Bei $H_2/CO = 6$ beträgt die Reaktionsgeschwindigkeit noch ca. 85 % des bei $H_2/CO = 2,5$ gemessenen Maximalwertes. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Methanolproduktion im Dreiphasenreaktor sowohl für wasserstoffarme Synthesegase, wie sie typisch für Koppers-Totzek-Vergaser sind, als auch für wasserstoffreichere Synthesegase geeignet ist. Letztere fallen bei Einsatz des Lurgi-Vergasers an. Abb. 7.14 zeigt ferner, daß der Gleichgewichtsabstand mit steigendem Verhältnis H_2/CO im Reaktor bei T , $x_{CH_3OH}^1$, $x_{CO_2}^1$ und $P = \text{const.}$ linear abnimmt, womit auch eine thermodynamische Begründung für die abnehmende Reaktionsgeschwindigkeit bei $P_{H_2}/P_{CO} > 2,5$ gegeben ist.

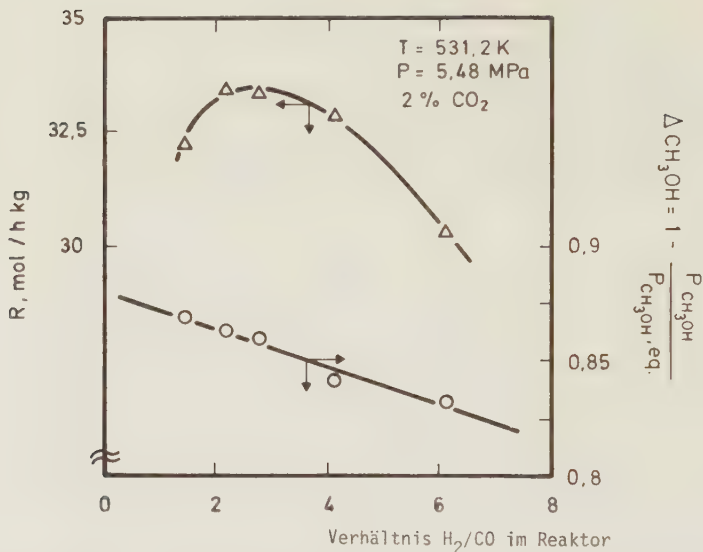


Abb. 7.14 Einfluß von H_2/CO im Reaktor auf die Reaktionsgeschwindigkeit und den Gleichgewichtsabstand

7.5 KATALYSATORLEISTUNG

Mit dem in dieser Arbeit verwendeten Katalysator S3-85 (BASF), wurden nach längerem Betrieb im Festbettreaktor (ca. 4000 h) 1,25 kg Methanol pro Liter Katalysator und Stunde produziert /37/, wobei jedoch keine Angabe über den Betriebsdruck vorliegt /38/. Die höchste, im Rahmen dieser Arbeit gemessene Katalysatorleistung berechnet nach

$$\text{Prod} = \frac{R \cdot \rho_{\text{Kat}}}{m_{\text{Kat}}} \cdot 0,032 \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \quad (7.3)$$

betrug 1,318 kg Methanol pro Liter Katalysator und Stunde bei einer Temperatur von 531 K und einem Gesamtdruck von 5,48 MPa (ohne Inertgase). Dieser Druck liegt im unteren Druckbereich der Niederdruck-Methanolsynthese (5 - 10 MPa). Damit ist sichergestellt, daß im Dreiphasensystem vergleichbare Produktivitäten wie im Festbett erzielt werden können.

Die hier gegebene phänomenologisch orientierte Beschreibung der Meßergebnisse verdeutlicht, daß die Partialdrücke aller Gase (bis auf N_2) die Methanolsynthese im Suspensionsreaktor beeinflussen. CO_2 kommt dabei weniger eine Bedeutung als Reaktand sondern mehr als Stabilisator der Katalysatoraktivität zu, da es als Oxidationsmittel für reduzierte und damit inaktive Zentren des Cu/Zn-Katalysators wirken soll (Vedage et al. /19/). Lee et al. /39/ kamen zu dem Ergebnis, daß bei der Methanolsynthese in Flüssigphase nur P_{H_2} bzw. C_{L,H_2} (Konzentration von H_2 in der Suspensionsflüssigkeit) von Bedeutung ist und schlugen einen Ansatz erster Ordnung in C_{L,H_2} vor. Bei diesem wird die Zerfallsreaktion des Methanols zu H_2 und CO durch Differenzbildung von C_{L,H_2} und $C_{L,H_2,eq}$, der zugehörigen Gleichgewichtskonzentration, berücksichtigt. Es wird folgende Gleichung zur Beschreibung der Daten angegeben:

$$R = 1,4092 \cdot 10^8 \cdot e^{\frac{-7481}{T}} \cdot (C_{L,H_2} - C_{L,H_2,eq}) \quad (7.4)$$

Dieses Ergebnis kann wegen der Abhängigkeit der Methanolbildungsrate von den Partialdrücken der anderen Komponenten nicht bestätigt werden. Für eine kinetische Auswertung müssen den hier vorliegenden Ergebnissen zufolge zumindest P_{H_2} , P_{CO} und P_{CH_3OH} berücksichtigt werden. Auch lassen die Ergebnisse klar erkennen, daß kein so einfacher Ansatz wie z.B. Gl. (7.4) zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit zutreffend sein kann, sondern daß ein komplexeres Reaktionssystem vorliegt, in dem auch der Methanolzerfall zu H_2 und CO berücksichtigt werden muß, da diese Reaktion auch noch bei größerer Entfernung vom Gleichgewicht auftritt. Speziell die in jüngerer Vergangenheit aufgestellten komplexen Modelle von Vedage et al. /19/ und Beenackers et al. /9/ (s. Abschnitt 3) weisen auf die Notwendigkeit detaillierterer Modelle zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit hin.

8. QUANTITATIVE AUSWERTUNG

8.1 KINETISCHE AUSWERTUNG DER ISOSYSTATISCHEN MESSUNGEN

8.1.1 Allgemeiner kinetischer Ansatz

Aus den Ergebnissen in Abschnitt 7 folgt, daß zur Beschreibung der Kinetik der Methanolsynthese die Temperatur und die Partialdrücke von H_2 , CO und CH_3OH einbezogen werden müssen. Des weiteren stellt der Partialdruck von CO_2 durch seine Wirkung auf den Katalysator eine Einflußgröße dar. Weitere Einflußgrößen, wie z.B. die Rührerdrehzahl oder das Alter des Katalysators brauchen nicht berücksichtigt zu werden. Die Rührerdrehzahl wurde, wie geprüft, ausreichend hoch eingestellt, um Stofftransporthemmungen zwischen Gas und Flüssigkeit ausschließen zu können. Ein Aktivitätsverlust durch Alterung des Katalysators konnte bei keiner der Serien festgestellt werden.

Zur Beschreibung der Kinetik der Methanolsynthese wird davon ausgegangen, daß die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten jeweils in eine Bildungsrate und eine Zerfallsrate des Methanols aufspaltbar sind. Beide Teilreaktionen sind zunächst allgemein von den oben genannten Einflußgrößen abhängig:

$$R = r_f(T, P_{H_2}, P_{CO}, P_{CH_3OH}, P_{CO_2}) - r_b(T, P_{H_2}, P_{CO}, P_{CH_3OH}, P_{CO_2}) \quad (8.1)$$

Mit diesem Ansatz wird angenommen, daß die Bildungs- und Zerfallsraten unabhängig voneinander und die entsprechenden Geschwindigkeitsansätze separierbar sind. Zur kinetischen Auswertung wurden zunächst nur Daten aus Serie B herangezogen, bei denen P_{H_2} , P_{CO} oder P_{CH_3OH} einzeln variiert wurden. Die Partialdrücke der anderen Komponenten wurden auf einem Basiswert konstant gehalten (s. Abschnitt 6.4).

Mit der Annahme, daß P_{CO} und P_{H_2} bevorzugt die Bildungsrate r_f beeinflussen und P_{CH_3OH} hauptsächlich auf die Zerfallsrate r_b wirkt, kann für Gl. (8.1) vereinfacht angesetzt werden

$$R = r_f(T, P_{H_2}, P_{CO}) - r_b(T, P_{CH_3OH}), \quad (8.2)$$

wobei physikalische Effekte wie konkurrierende Sorption von Edukten und Produkten unberücksichtigt blieben. Weiterhin wurde der CO_2 -Einfluß auf den Katalysator als eigenes Phänomen angesehen und deshalb nicht in den Ansatz Gl. (8.2) aufgenommen.

Bei Gültigkeit eines Ansatzes nach Gl. (8.2) für die Geschwindigkeit der CH_3OH -Synthese sind isosystatische Messungen besonders vorteilhaft für die Auswertung, denn es können die Reaktionsordnungen der Einzelkomponenten auf einfache Weise ermittelt werden: Durch Differenzbildung zweier verschiedener, geeigneter Meßwerte i und j für die Reaktionsgeschwindigkeit kann entweder die Bildungsrate oder die Zerfallsrate des Methanols eliminiert werden. Für zwei Messungen i und j , bei denen $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$, P_{CO_2} und T konstant waren, ist die Zerfallsrate des Methanols nach obigem Ansatz gleich. Damit entspricht die Differenz der Reaktionsgeschwindigkeiten dann der Differenz der Bildungsraten:

$$R_i - R_j = r_{f,i}(T, P_{\text{H}_2}, P_{\text{CO}}) - r_{f,j}(T, P_{\text{H}_2}, P_{\text{CO}}) \quad (8.3)$$

Entsprechend läßt sich die Differenz der Zerfallsraten über Messungen erhalten, bei denen P_{H_2} , P_{CO} , P_{CO_2} und T konstant und damit die Bildungsraten gleich waren:

$$R_i - R_j = r_{b,j}(T, P_{\text{CH}_3\text{OH}}) - r_{b,i}(T, P_{\text{CH}_3\text{OH}}) \quad (8.4)$$

Die für die Messungen i und j jeweils konstanten Teilreaktionsraten der Reaktionsgeschwindigkeit heben sich durch die Differenzbildung in beiden Fällen heraus.

8.1.2 Bildungsrate

Die Beschreibung der Synthesereaktion erfolgt über einen Potenzansatz für die Variablen P_{CO} und P_{H_2} . Für die Differenz zweier, bei verschiedenen CO -Partialdrücken experimentell bestimmter Reaktionsgeschwindigkeiten gilt dann:

$$R_i - R_j = A(T) \cdot F(P_{\text{H}_2}) \cdot (P_{\text{CO},i}^\alpha - P_{\text{CO},j}^\alpha) \quad (8.5)$$

Entsprechend ergibt sich für zwei Messungen bei Variation des H_2 -Partialdruckes:

$$R_i - R_j = A(T) \cdot F(P_{CO}) \cdot (P_{H_2,i}^\beta - P_{H_2,j}^\beta) \quad (8.6)$$

Um die unbekannten Parameter $A(T)$, α und β in einer Gleichung zusammenzufassen, werden die Gleichungen (8.5) und (8.6) miteinander kombiniert zu

$$R_i - R_j = A(T) \cdot (P_{CO,i}^\alpha \cdot P_{H_2,i}^\beta - P_{CO,i}^\alpha \cdot P_{H_2,j}^\beta) \quad (8.7)$$

Mit

$$A(T) = A_0 \cdot e^{-E_a/R_g T}$$

Bei Auswertung der Messungen über Gl. (8.7) ergibt sich gegenüber der Einzelauswertung der Reaktionsordnungen über Gl. (8.5) und (8.6) wie unten gezeigt eine verbesserte Ausnutzung des vorhandenen Datenmaterials. Gl. (8.7) gibt den Potenzansatz für die Synthesereaktion in Differenzschreibweise für zwei Messungen i und j wieder. Der Ansatz in einfacher Schreibweise lautet:

$$r_f = A_0 \cdot e^{B/T} \cdot P_{CO}^\alpha \cdot P_{H_2}^\beta \quad (8.8)$$

Zur Bestimmung der Parameter A_0 , B , α und β wurde eine Parameteroptimierung durchgeführt. Hierzu diente ein nichtlineares Regressionsprogramm, was nach dem Marquardt-Verfahren arbeitete.

Zuvor mußten für jeden Parameter plausible Startwerte ermittelt werden, die durch das Rechenprogramm optimiert wurden. Zur Ermittlung von Näherungswerten für die Exponenten α und β wird Gl. (8.8) partiell nach P_{H_2} bzw. P_{CO} differenziert:

$$\frac{\partial r_f}{\partial P_{H_2}} = A_0 \cdot e^{B/T} \cdot P_{CO}^\alpha \cdot \beta \cdot P_{H_2}^{\beta-1} \quad (8.9)$$

bzw.

$$\frac{\partial r_f}{\partial P_{CO}} = A_0 \cdot e^{B/T} \cdot P_{H_2}^\beta \cdot \alpha \cdot P_{CO}^{\alpha-1} \quad (8.10)$$

Die in Gl. (8.9) und (8.19) gebildeten Differentialquotienten der Hinreaktion können näherungsweise durch die Differenzenquotienten aus den Bildungsraten i und j und den zugehörigen Partialdrücken der Komponente (H_2 , CO) ersetzt werden. Hierbei kann nach Gl. (8.3) statt der Differenz der Bildungsraten die Differenz der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten zweier Versuchsläufe, für die $P_{CH_3OH^-}$, PCO_2^- und $T = \text{const.}$ gilt, eingesetzt werden. Es gilt somit:

$$\frac{\partial r_f}{\partial P_i} \approx \frac{R_i - R_j}{P_{i,i} - P_{i,j}} \quad (8.11)$$

Entsprechend ist dann der auf der rechten Seite der Gleichungen (8.9) und (8.10) auftretende Partialdruck P_{H_2} bzw. PCO durch den arithmetischen Mittelwert der aktuellen Partialdrücke i und j der beiden Messungen zu ersetzen. Für die Komponente H_2 ergibt sich dann aus Gl. (8.9):

$$\frac{\partial r_f}{\partial P_{H_2}} \approx \frac{R_i - R_j}{P_{H_2,i} - P_{H_2,j}} = A_0 \cdot e^{B/T} \cdot P_{CO}^\alpha \cdot \beta \cdot \left(\frac{P_{H_2,i} + P_{H_2,j}}{2} \right)^{\beta-1} \quad (8.12)$$

Eine doppeltlogarithmische Auftragung der linken Seite von Gl. (8.12) gegen die Mittelwerte $(P_{H_2,i} + P_{H_2,j})/2$ in Abb. 8.1 ergibt für jedes Temperaturniveau eine Gerade der Steigung $\beta-1$. Über die Steigung der 4 parallelen Geraden läßt sich der Exponent β der Bildungsreaktion für H_2 zu 0,59 bestimmen. Darüberhinaus läßt sich aus den Achsenabschnitten in Abb. 8.1 auch ein Schätzwert für die scheinbare Aktivierungsenergie E_a der Hinreaktion bzw. für den Parameter B in Gl. (8.12) erhalten. Hierbei ist es wegen der Parallelität der Geraden nicht wichtig, den Ordinatenabschnitt bei $\ln(P_{H_2,i} + P_{H_2,j})/2 = 0$ zu kennen. Die Achsenschnitte (bereits logarithmiert) können direkt in Abb. 8.1 abgelesen und gegen $1/T$ aufgetragen werden, wobei sich aus der Steigung die scheinbare Aktivierungsenergie E_a der Bildungsreaktion ergibt.

Eine entsprechende Auswertung wurde auch für die Messungen bei Variation von PCO auf verschiedenen Temperaturstufen durchgeführt, was zu einer Abschätzung für α und einem weiteren Schätzwert für die scheinbare Aktivierungsenergie E_a in Gl. (8.7)

fürte. Wegen der doppelten Bestimmung wurde der Mittelwert von E_a bzw. von B in Gl. (8.8) gebildet. Mit den Werten für α , β und E_a konnte durch Einsetzen von Meßwerten in Gl. (8.7) A_0 abgeschätzt werden. Die erhaltenen Startwerte sind in Tab. 8.1 zusammengefaßt.

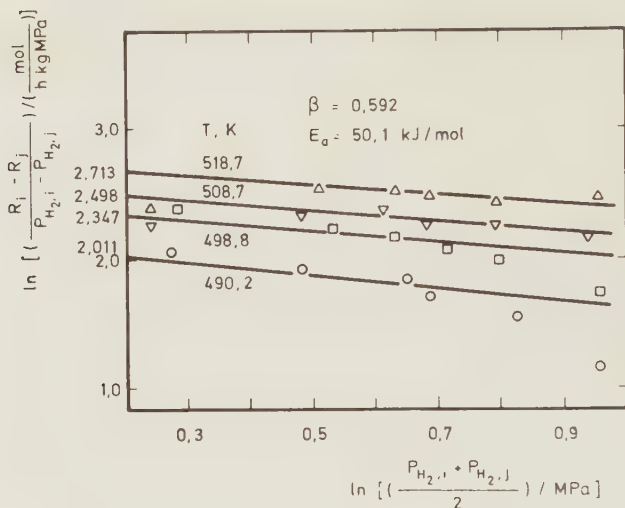


Abb. 8.1 Auswertung nach Gl. (8.12) zur Bestimmung von Schätzwerten von A_0 , B und β

Tab. 8.1 Schätzwerte für die Parameteranpassung der Gl. (8.7) (Bildungsreaktion)

Variation	Exponent (β bzw. α)	$E_a / (\text{kJ/mol}) (= -B \cdot R_g)$
PH_2, T	0,592	50,1
PCO, T	0,275	57,7

$$A_0 = 4,5 \cdot 10^7 \frac{\text{mol}}{\text{h} \cdot \text{kg} \cdot \text{MPa}^{0,867}}$$

$$\bar{E}_a = 53,9 \text{ kJ/mol}$$

Aus Serie B stehen jeweils 4 Meßwerte für die Reaktionsgeschwindigkeit bei Variation des Partialdruckes nur einer Komponente zur Verfügung. Dies ergibt für die Komponenten H_2 und CO zusammen 8 Meßwerte pro Temperaturstufe. Diese lassen sich für die Auswertung nach Gl. (8.7) zu 28 verschiedenen Differenzen kombinieren.

Bei getrennter Auswertung derselben Daten nach Gl. (8.5) und Gl. (8.6) hätten zur Ermittlung der Parameter pro Gleichung 4 Meßwerte oder 6 Differenzen und damit pro Temperaturstufe nur insgesamt 12 Datenpaare zur Verfügung gestanden. Die Kombination der Gleichungen (8.5) und (8.6) zu Gl. (8.7) ermöglicht hingegen die Bildung von 28 verwertbaren Differenzen und führt demnach zu einer verbesserten Ausnutzung des Datenmaterials.

Da auf 4 verschiedenen Temperaturstufen gemessen wurde, erhöht sich die Zahl der Datenpaare auf $4 \times 28 = 112$ Datenpaare, die für eine Anpassung der Parameter A_0 , B , α und β nach Gl. (8.7) zur Verfügung stehen. Es sollten auch alle 112 Datenpaare verwendet werden, denn:

- die verwendeten Daten weisen Meßfehler auf.
- dem Auswerteverfahren liegt die Annahme zugrunde, daß die Rückreaktion unabhängig von den Partialdrücken von CO und H_2 ist.

Wegen der Meßfehler wäre es sinnvoll, Differenzen von möglichst unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten zu bilden. Wegen einer theoretisch möglichen Beeinflussung der Rückreaktion durch P_{CO} oder P_{H_2} wäre es dagegen angebracht Daten zu verwenden, die möglichst geringe Unterschiede der Partialdrücke von CO und H_2 (und damit auch nur geringe Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten) aufweisen. Zur möglichst guten Berücksichtigung beider Anforderungen wurde die Auswertung über alle Differenzen durchgeführt.

Mit den Schätzwerten nach Tab. 8.1 als Anfangswerten und allen 112 Differenzen wurde für Gl. (8.7) eine nichtlineare Regressionsrechnung nach dem Marquardt-Verfahren durchgeführt. Als optimale Werte für die Parameter A_0 , B , α und β wurden gefunden:

$$\begin{aligned} A_0 &= 3,3122 \cdot 10^7 \text{ mol}/(\text{h} \cdot \text{kg} \cdot \text{MPa}^{0,814}) \\ B &= -E_a/R_g = -7251 \text{ K} (\cong E_a = 60,3 \text{ kJ/mol}) \\ \alpha &= 0,214 \\ \beta &= 0,6 \end{aligned}$$

Mit den oben erhaltenen Ergebnissen ist die Bildungsreaktion nach Gl. (8.9) nun empirisch beschreibbar über:

$$r_f = 3,3122 \cdot 10^7 \cdot e^{\frac{-7251}{T}} \cdot p_{\text{CO}}^{0,214} \cdot p_{\text{H}_2}^{0,6} \quad (8.13)$$

Abb. 8.2 zeigt die gute Übereinstimmung zwischen den über Gl. (8.13) berechneten Differenzen $r_{f,i} - r_{f,j}$ und den Differenzen $R_{i,j}$ der experimentellen Reaktionsgeschwindigkeiten. Wegen der Differenzbildung treten auch negative Werte auf.

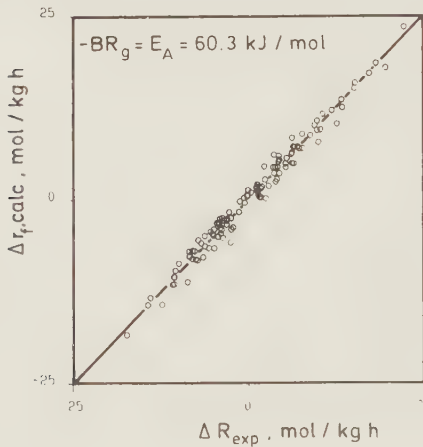


Abb. 8.2 Paritätsdiagramm der Differenzen der Reaktionsgeschwindigkeiten, Δf_{calc} über Gl. (8.13)

Bei Auftragung der experimentellen Werte R_{exp} für die Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Bildungsrate r_f [nach Gl. (8.13)] ist

nach Gl. (8.1) für Daten mit $r_b = \text{const}$ (d.h. $P_{\text{CH}_3\text{OH}}, T = \text{const}$) eine Gerade mit der Steigung eins zu erwarten. Abb. 8.3 zeigt die in dieser Weise aufgetragenen Daten der Serie B bei Variation von P_{H_2} und P_{CO} , mit $P_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,2 \text{ MPa}$ und bei 4 verschiedenen Temperaturen. Die geringe Streuung der Datenpunkte um die Ausgleichsgerade kann als geringe Abhängigkeit der Zerfallsrate von den Partialdrücken der Komponenten H_2 und CO interpretiert werden. Damit ist die oben in Gl. (8.3) vorgenommene Eliminierung der Zerfallsrate durch Differenzbildung der Reaktionsgeschwindigkeiten nachträglich gerechtfertigt.

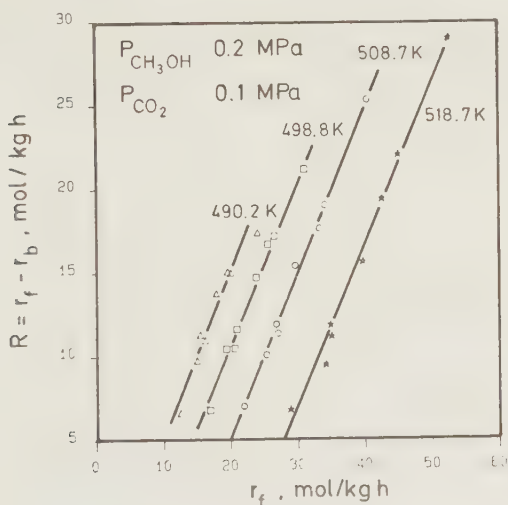


Abb. 8.3 Experimentelle Reaktionsgeschwindigkeit gegen berechnete Bildungsrate [Gl. (8.13)] bei $P_{\text{CH}_3\text{OH}} = \text{const}$.

8.1.3 Zerfallsrate

Für die Zerfallsrate wird angesetzt:

$$r_b = A'_0 \cdot e^{B'_0/T} \cdot P_{\text{CH}_3\text{OH}}^Y \quad (8.14)$$

Damit gilt mit Gl. (8.1)

$$R = r_f - A'_0 \cdot e^{B'/T} \cdot P_{\text{CH}_3\text{OH}}' \quad (8.15)$$

oder mit r_f nach Gl. (8.13)

$$R = 3,3122 \cdot 10^7 \cdot e^{\frac{-7251}{T}} \cdot P_{\text{CO}}^{0,214} \cdot P_{\text{H}_2}^{0,6} - A'_0 \cdot e^{B'/T} \cdot P_{\text{CH}_3\text{OH}}^\gamma \quad (8.16)$$

Zur Ermittlung von Schätzwerten für die noch unbekannten kinetischen Konstanten A'_0 , E'_a und γ wird Gl. (8.16) umgestellt zu:

$$3,3122 \cdot 10^7 \cdot e^{\frac{-7251}{T}} \cdot P_{\text{CO}}^{0,214} \cdot P_{\text{H}_2}^{0,6} - R = A'_0 \cdot e^{B'/T} \cdot P_{\text{CH}_3\text{OH}}^\gamma \quad (8.17)$$

Eine doppeltlogarithmische Auftragung der linken Seite von Gl. (8.17) gegen $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$, wobei für P_{CO} , P_{H_2} , R und T experimentelle Daten eingesetzt wurden, liefert in Abb. 8.4 4 parallele Geraden, deren Steigung den Exponenten γ angibt.

Die Achsenabschnitte der Geraden in Abb. 8.4 erlauben eine Abschätzung der Parameter A'_0 und B' . Zu diesem Zweck wurde eine lineare Regressionsrechnung der Achsenabschnitte gegen die reziproke Temperatur durchgeführt, die zu dem Korrelationskoeffizienten r , dem Achsenabschnitt a und der Geradensteigung b führte. Daraus ließen sich die gesuchten Parameter A'_0 und B' bzw. die Aktivierungsenergie der Rückreaktion E'_a ermitteln. Die Ergebnisse dieser Auswertung zur Ermittlung von Schätzwerten sind in Tab. 8.2 zusammengefaßt.

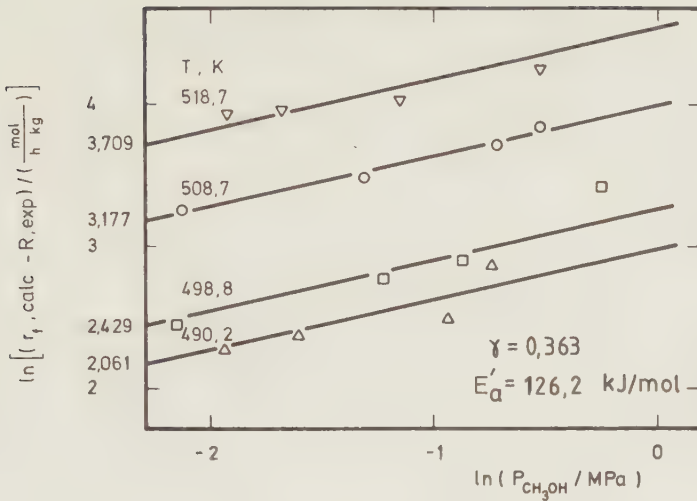


Abb. 8.4 Auswertung nach Gl. (8.17) zur Bestimmung von Schätzwerten von A'_0 , B' und γ

Tab. 8.2 Schätzwerte für die Parameteranpassung der Gl. (8.17) (Zerfallsrate)

Parameter	Bestimmungsart	Wert
γ	(Steig., Abb. 8.4)	0,36
$r, a, b = B'$	(lin. Reg. der Achsenabschnitte, Abb. 8.4)	$r = -0,995$ $a = 29,97$ $B' = 15180$
A'_0	$= \exp(a)$	$1,045 \cdot 10^{13} \text{ mol}/(\text{h} \cdot \text{kg} \cdot \text{MPa}^{0,36})$
E'_a	$= -B' \cdot Rg$	126,2 kJ/mol

Mit diesen Schätzwerten als Anfangswerten wurden die Parameter A'_0 , E'_a und γ nach Gl. (8.16) wieder über nichtlineare Regressionsrechnung nach dem Marquardt-Verfahren optimiert. Der Datensatz bestand aus allen Meßwerten der Serie B, für die $P_{\text{CO}_2} = 0,1 \text{ MPa}$ war. Eine Differenzbildung der Meßdaten wie bei der Optimierung

der Parameter der Bildungsrate war wegen der Form der Gl. (8.16) nicht erforderlich. Mit der Anpassung wurden folgende optimale Werte ermittelt:

$$\begin{aligned} A'_0 &= 6,3097 \cdot 10^{12} \text{ mol}/(\text{h} \cdot \text{kg} \cdot \text{MPa}^{0,361}) \\ E'_a &= 110,6 \text{ kJ/mol} \\ \gamma &= 0,361 \end{aligned}$$

Der mittlere Fehler dieser Regressionsrechnung betrug 14,63 %.

Da nur bei einem Viertel der zur Anpassung verwendeten Daten $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$ variiert wurde, wird der in Gl. (8.16) enthaltene Ausdruck für die Zerfallsrate noch einmal gesondert an Meßwerten überprüft, bei denen nur $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$ variiert wurde. Der Ausdruck für die Rückreaktion in Gl. (8.16) nach Einsetzen der Optimalwerte für die Parameter lautet:

$$r_b = 6,3097 \cdot 10^{12} \cdot e^{\frac{-13300}{T}} \cdot p_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0,361} \quad (8.18)$$

Nach Gl. (8.17) ergibt eine Auftragung der Zerfallsrate r_b nach Gl. (8.18) gegen die Differenz aus der Bildungsrate und der experimentell bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit $r_f - R_{\text{exp}}$ die in Abb. 8.5 dargestellte Paritätsgerade. Die eingestellten Partialdrücke des Methanols variierten bei jedem Temperaturniveau zwischen 0,1 und 0,7 MPa. Es fällt auf, daß die zu den einzelnen Temperaturen gehörigen Datenpunkte nur auf bestimmten Abschnitten der Geraden konzentriert sind. Diese Tatsache verdeutlicht die starke Temperaturabhängigkeit der Rückreaktion. Die Streuung um die Paritätsgerade ist ein Maß für die Güte der Anpassung. Da die Daten wenig streuen, ist die Anpassung als gut zu bezeichnen. Damit ist sichergestellt, daß auch die bei Variation von $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$ erhaltenen Daten über die Anpassung durch die Optimierungsrechnung beschrieben werden.

Abb. 8.6 gibt die Druckabhängigkeit der nach Gl. (8.18) berechneten Rückreaktionsrate wieder. Zudem wird durch Auffächerung der Kurven die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit sichtbar.

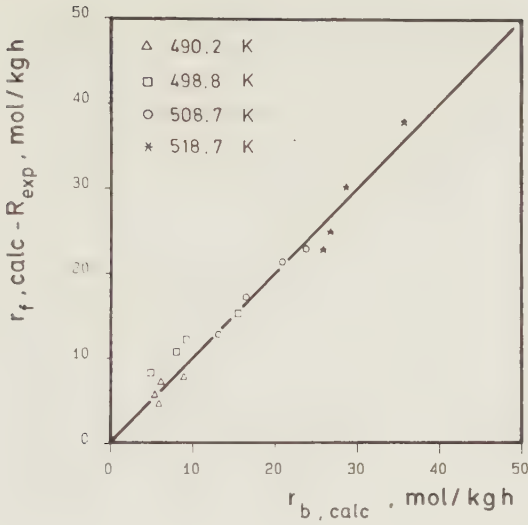


Abb. 8.5 Paritätsdiagramm für die Zerfallsrate bei verschiedenen $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$ [r_f nach Gl. (8.13), r_b nach Gl. (8.19)]

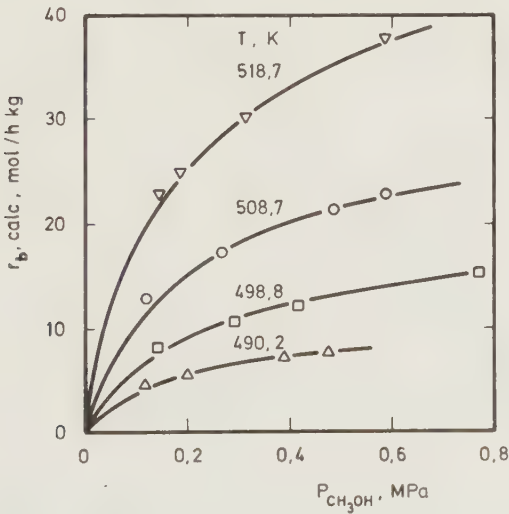


Abb. 8.6 Einfluß von $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$ auf die Zerfallsrate

8.1.4 Kinetischer Ausdruck für die Gesamtreaktion

Nach der vorangehenden Überprüfung des Ausdruckes für die Rückreaktion läßt sich die Methanolbildungsrate mit den erhaltenen Parametern über folgende Gleichung beschreiben:

$$R = 3,3122 \cdot 10^7 \cdot e^{\frac{-7251}{T}} \cdot p_{\text{CO}}^{0,214} \cdot p_{\text{H}_2}^{0,6} - 6,3097 \cdot 10^{12} \cdot e^{\frac{-13300}{T}} \cdot p_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0,361} \quad (8.19)$$

In Abb. 8.7 sind den nach Gl. (8.19) berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten alle Meßwerte der Serie B (mit $p_{\text{CO}_2} = \text{const.}$) gegenübergestellt. Die geringe Streuung um die Paritätsgerade zeigt, daß in dem gemessenen Bereich von Druck, Temperatur und Zusammensetzung eine zuverlässige Beschreibung der Kinetik im Dreiphasen-Suspensionsreaktor gefunden wurde. Die kinetische Gleichung (8.19) ermög-

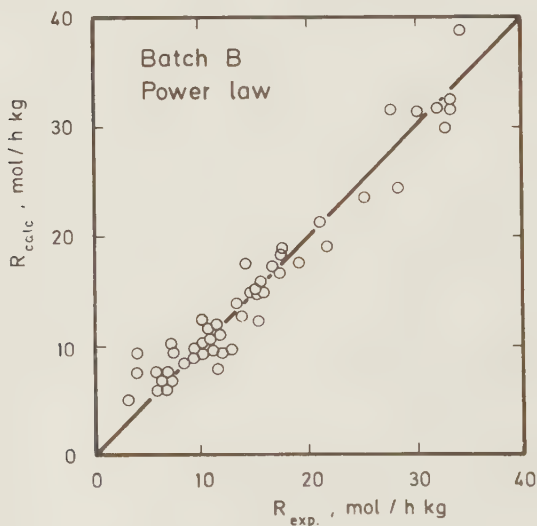


Abb. 8.7 Paritätsdiagramm nach Gl. (8.19) berechneter und experimenteller Reaktionsgeschwindigkeiten

licht die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit R , sowie der Bildungsrate r_f und der Zerfallsrate r_b bei Kenntnis der Temperatur und der Partialdrücke der Komponenten über der Flüssigphase.

Die Parameter in Gl. (8.19) wurden getrennt nach Bildungs- und Zerfallsreaktionsrate ermittelt. Zusätzlich wurde die nichtlineare Regressionsrechnung zur simultanen Optimierung aller 7 Parameter in Gleichung (8.19) durchgeführt. Es ergaben sich Abweichungen zu den vorher bestimmten Werten, obwohl der mittlere Fehler der Anpassung mit 14,2 % gegenüber 14,63 % bei der vorigen Auswertung nicht signifikant geringer ist.

Da die Stoffe bei Umsetzungen an suspendiertem Katalysator in gelöster Form vorliegen, erscheint es sinnvoll, die Reaktionsgeschwindigkeit auch über die stationären Gelöstgaskonzentrationen von H_2 , CO und CH_3OH zu beschreiben. Diese wurden nach Gl. (6.30) in Abschnitt 6.6 berechnet. Der zu Gl. (8.19) analoge Ansatz bei Verwendung der Gelöstgaskonzentrationen lautet dann:

$$R = A_{O,L} \cdot e^{B_L/T} \cdot C_{L,CO}^{\alpha_L} \cdot C_{L,H_2}^{B_L} - A'_{O,L} \cdot e^{B_L/T} \cdot C_{L,CH_3OH}^{\gamma_L} \quad (8.20)$$

Zur Auswertung der Bildungsrate wurde zunächst, wie zuvor beschrieben, getrennt nach Bildungs- und Zerfallsrate vorgegangen, wobei sich für die Exponenten α_L und B_L nur geringfügig verschiedene Werte gegenüber der Auswertung der Bildungsrate bei Formulierung mit Partialdrücken ergaben. Durch Hinzunahme des Anteils der Rückreaktion und weitere Parameteroptimierung direkt mit allen Meßdaten ($P_{CO_2} = 0,1$ MPa) konnten auch die übrigen Konstanten erhalten werden. Die Beschreibung ist mit 12,6 % mittlerem Fehler bei 57 Datenpunkten geringfügig besser, als die Anpassung des kinetischen Modells formuliert mit Partialdrücken. Auch hier wurde noch zusätzlich ein Optimierungslauf vorgenommen, bei dem alle 7 Parameter der Gleichung (8.20) gleichzeitig angepaßt wurden. Die bei den verschiedenen Auswertungen erhaltenen optimalen Werte für die Parameter sind in Tab. 8.3 zusammengefaßt.

Bei Vergleich der Werte in Tab. 8.3 fällt auf, daß zwischen den beiden genannten Auswertemethoden (Auswertung der Daten aufgetrennt in Bildungsrate und Zerfallsrate und gemeinsame Optimierung aller 7 Parameter) sowohl bei Verwendung von Partialdrücken, als auch bei Verwendung von Konzentrationen Unterschiede auftreten. Auffälliger ist jedoch der Unterschied, der sich für die Temperaturabhängigkeit der Bildungs- und Zerfallsrate bei Übergang von Partialdrücken auf Konzentrationen ergibt, wobei für dieselbe Auswertemethode der Unterschied zwischen den Exponenten der Partialdrücke und denen der Konzentrationen gering ist.

In Abschnitt 7.2 wurde die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei geringen $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$ zu 69 kJ/mol experimentell bestimmt. Diese entspricht der Temperaturabhängigkeit der Bildungsreaktion, da die Zerfallsrate wegen des geringen $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$ vernachlässigbar ist. Hierbei ist wegen der konstanten Partialdrücke von CO und H_2 die Temperaturabhängigkeit der Gelöstgaskonzentrationen in der bestimmten Aktivierungsenergie mit enthalten. Der Wert von 69 kJ/mol stimmt gut mit dem Wert von 60,3 kJ/mol überein, der bei der kinetischen Auswertung der Daten über Partialdrücke erhalten wurde (vgl. Tab. 8.3).

Yamashita et al. geben die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie des Methanolzerfalls über Cr_2O_3 -Katalysatoren mit 121 kJ/mol an /40/. Amphlett et al. fanden für die Zerfallsreaktion an einem Cu/Zn Girdler-Katalysator eine Aktivierungsenergie von 96 kJ/mol /41/. Pour et al. benutzten einen $\text{CuO/Zn/Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator und ermittelten eine Aktivierungsenergie von 104 kJ/mol /42/. Der über die Datenanpassung ermittelte Wert für die Aktivierungsenergie liegt mit 110,6 kJ/mol bei der Einzelauswertung der Zerfallsreaktion beziehungsweise mit 95,3 kJ/mol bei der Gesamtanpassung aller Parameter im Bereich dieser Literaturdaten. Dies gilt jedoch nur für die Beschreibung der Kinetik über Partialdrücke.

Die sich bei Verwendung von Konzentrationen zur Beschreibung der Kinetik ergebenden Aktivierungsenergien sind im Vergleich mit den oben angegebenen deutlich geringer (vgl. Tab. 8.3). Dieser Befund läßt sich nicht alleine mit der nun herausfallenden Temperaturabhängigkeit der Gelöstgaskonzentrationen erklären, wie im folgen-

den anhand der in Abschnitt 7.2 separat bestimmten Aktivierungsenergie für die Bildungsreaktion und der in Abschnitt 5.5 ermittelten Lösungsenthalpien gezeigt wird. Die starke Abweichung ist wohl eher durch die simultane Anpassung mehrerer Parameter mit dem Marquardt-Verfahren begründet und geht daher wahrscheinlich nicht auf physikalische Effekte zurück. Für die Reaktionsgeschwindigkeit bei den Messungen mit geringem $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$ gilt mit α und β nach Gl. (8.13)

$$R_{\text{exp}} \approx r_f = A_0 \cdot e^{\frac{-6900}{R_g T}} \cdot p_{\text{CO}}^{0,214} \cdot p_{\text{H}_2}^{0,6} \quad (8.21)$$

oder mit Konzentrationen formuliert über Partialdrücke und Henrykonstanten

$$R_{\text{exp}} \approx A_L^0 \cdot e^{\frac{-E_{a,L}}{R_g T}} \cdot \left(\frac{p_{\text{CO}}}{H_{\text{eCO}}}\right)^{0,214} \cdot \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{H_{\text{eH}_2}}\right)^{0,6} \quad (8.22)$$

Nach Einführung der Henrykonstanten nach Gl. (5.8) in Gl. (8.22), logarithmieren und Umformen erhält man aus Gl. (8.22)

$$\begin{aligned} \ln R_{\text{exp}} \approx & \left(\frac{E_{a,L}}{R_g} - 0,214 b_{\text{CO}} - 0,6 b_{\text{H}_2}\right) \cdot \frac{1}{T} \\ & + \ln(A_L^0 \cdot a_{\text{CO}}^{-0,214} \cdot a_{\text{H}_2}^{-0,6}) + \ln(p_{\text{CO}}^{0,214} \cdot p_{\text{H}_2}^{0,6}) \end{aligned} \quad (8.23)$$

Durch Koeffizientenvergleich der logarithmierten Form von Gl. (8.21) mit Gl. (8.23) erhält man:

$$\frac{E_{a,L}}{R_g} + 0,214 \cdot b_{\text{CO}} + 0,6 b_{\text{H}_2} = \frac{6900 \text{ J/mol}}{R_g} \quad (8.24)$$

$E_{a,L}$ kann nach Einsetzen von b_{CO} und b_{H_2} nach Tab. 5.2 berechnet werden. Es ergibt sich so ein Wert von 66,6 kJ/mol. Dieses ist die, um den Effekt der experimentell bestimmten Lösungsenthalpie der Gase CO und H_2 korrigierte, Aktivierungsenergie der Bildungsreaktion für die Beschreibung des Modells mit Konzentrationen. Als Ergebnis kann hier festgehalten werden, daß die Temperaturabhängigkeit der Gelöstgaskonzentrationen für die Aktivierungsenergie wenig Bedeutung besitzt.

Tab. 8.3

Zusammenstellung der optimalen Werte der Parameter in Gl. (8.19) und Gl. (8.20) nach verschiedenen Auswertemethoden

Auswertung über	Mittl. Abw. %	$A_o, A_{o,L}$ $\frac{\text{mol}}{h \cdot \text{kg} \cdot p^{(\alpha+\beta)}(L)}$	$B(E_a), B(E_{a,L})$ $1/K \text{ (kJ/mol)}$	α, α_L	β, β_L	$A_o', A_{o,L}'$ $\frac{\text{mol}}{h \cdot \text{kg} \cdot p^{\gamma}(L)}$	$B'(E_a'), B'(E_{a,L}')$ $1/K \text{ (kJ/mol)}$	γ, γ_L
Partialdrücke r_f, r_b einzeln	14,63	$3,31 \cdot 10^7$	-7251 (60,3)	0,214	0,6	$6,31 \cdot 10^{12}$	-13300 (110,6)	0,361
Konzentrationen r_f, r_b einzeln	12,68	$3,84 \cdot 10^3$	-4172 (34,7)	0,203	0,57	$4,18 \cdot 10^7$	-8522 (70,9)	0,437
Partialdrücke Alle 7 Parameter	14,2	$4,63 \cdot 10^7$	-7278 (60,5)	0,207	0,47	$2,12 \cdot 10^{11}$	-11460 (95,3)	0,27
Konzentrationen Alle 7 Parameter	10,7	$1,76 \cdot 10^5$	-5548 (46,1)	0,187	0,44	$5,3 \cdot 10^8$	-9085 (75,5)	0,247

Tab. 8.4

Ergebnisse der gemeinsamen Datenauswertung, optimale Werte für die Parameter in Gl. (8.19) und Gl. (8.20) für die Anpassung aller 7 Parameter

Auswertung über	Mittl. Abw. %	$A_o, A_{o,L}$ $\frac{\text{mol}}{h \cdot \text{kg} \cdot p^{(\alpha+\beta)}(L)}$	$B(E_a), B(E_{a,L})$ $1/K \text{ (kJ/mol)}$	α, α_L	β, β_L	$A_o', A_{o,L}'$ $\frac{\text{mol}}{h \cdot \text{kg} \cdot p^{\gamma}(L)}$	$B'(E_a'), B'(E_{a,L}')$ $1/K \text{ (kJ/mol)}$	γ, γ_L
Partialdrücke	11,1	$1,98 \cdot 10^7$	-6777 (56,3)	0,18	0,40	$2,15 \cdot 10^{10}$	-10336 (86)	0,127
Konzentrationen	9,7	$8,79 \cdot 10^5$	-6458 (53,7)	0,23	0,44	$7,27 \cdot 10^9$	-10302 (87,7)	0,19

8.2 KORRELATION DER SERIEN A UND B

Bei Serie B war es wegen der isosystatischen Meßweise möglich, die Meßwerte über Differenzenbildung auszuwerten, um zu einer kinetischen Gleichung zu gelangen. Bei Serie A wurde zwar nicht isosystatisch gemessen, doch können die Daten zu einer weiteren Präzisierung des durch Gl. (8.19) gegebenen Modells, was sich bisher nur auf eine Charge bezieht, herangezogen werden. Eine gemeinsame Beschreibung der Serien A und B führt zur Mittelung der Chargenunterschiede.

Zur gemeinsamen Beschreibung wurden alle 7 Parameter des kinetischen Ansatzes nach Gl. (8.19) (A_0 , B , α , β , A'_0 , B'_0 , γ) erneut optimiert. Der Datensatz bestand hier aus 89 Meßwerten für die Reaktionsgeschwindigkeiten, die zugehörigen Temperaturen und die Partialdrücke aus Serie A und B zusammen. Wegen der besonderen Wirkung von CO_2 auf den Katalysator wurden nur Daten, die der Bedingung $0,1 \text{ MPa} < p_{\text{CO}_2} < 0,3 \text{ MPa}$ genügten, verwendet. Die Optimierung aller sieben Konstanten ergab eine Anpassung des Modells mit einem mittleren Fehler von 11,1 %.

Zusätzlich wurde noch eine Parameteranpassung über Gl. (8.20) mit Verwendung von Konzentrationen der Komponenten in der Flüssigphase durchgeführt. Die Beschreibung verbesserte sich damit auf 9,8 % mittleren Fehler. Die Ergebnisse der gemeinsamen Datenbeschreibung der Serien A und B sind Tab. 8.4 zusammengefaßt. Es fällt auf, daß nun nur geringe Unterschiede zwischen den Werten für die Aktivierungsenergien bei Auswertung über Partialdrücke und Konzentrationen auftreten. Ein Vergleich der Werte in Tab. 8.4 mit den bei Anpassung aller 7 Parameter gewonnenen Werten für Serie B allein (Tab. 8.3) zeigt, daß sich durch Hinzunahme der Werte der Serie B keine wesentlichen Änderungen der Reaktionsordnung und der Aktivierungsenergien ergeben.

In Abb. 8.8 sind die mit den neuen Parametern aus Tab. 8.4 nach Gl. (8.19) berechneten Werte der Reaktionsgeschwindigkeiten R_{calc} gegen die experimentellen Werte R_{exp} aufgetragen. Die unterschiedlichen Symbole für Daten aus Serie A und Serie B verdeutlichen die gute Beschreibung für beide Chargen.

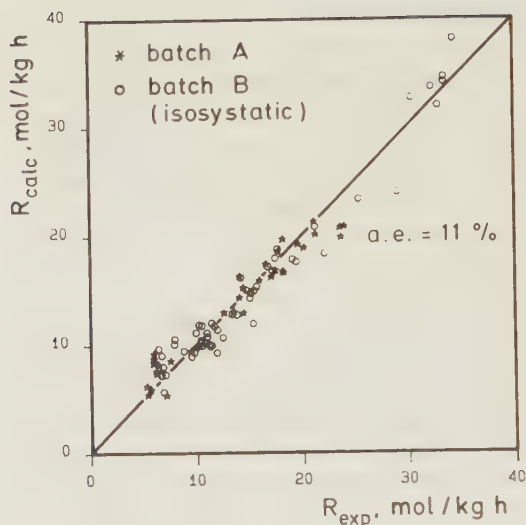


Abb. 8.8 Paritätsdiagramm nach Gl. (8.19) (neu optimierte Konstanten!) berechneter und experimenteller Reaktionsgeschwindigkeiten aus 2 Serien

8.3 VERGLEICH MIT LITERATURERGEBNISSEN

Bisher wurden mehrere kinetische Modelle zur Methanolsynthese vorgeschlagen (s. Abschnitt 3). Für einen ersten Vergleich wurden für sechs Modelle aus der Literatur die Reaktionsgeschwindigkeiten berechnet, die sich aus den Versuchsbedingungen der Serie B ergeben, wobei die kinetischen Konstanten für die verschiedenen Modelle (zusammengestellt in Abschnitt A.3) den entsprechenden Literaturstellen entnommen wurden. Tab. 8.5 gibt für einige ausgewählte Versuchsläufe eine Gegenüberstellung der tatsächlich gemessenen, der über Gl. (8.19) berechneten und der über verschiedene Modelle berechneten Reaktionsgeschwindigkeit an. Bei der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit nach Gleichung (8.19) wurden die Konstanten aus Tab. 8.4 verwendet, die sich durch die Auswertung bei Verwendung von Partialdrücken ergaben.

Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten mit den Originalwerten aus der Literatur für die Parameter der Modelle führt in

den meisten Fällen zu geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten, als tatsächlich gemessen wurden. Zudem sind die berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten untereinander sehr verschieden. Hieraus läßt sich schließen, daß die Aktivität der Katalysatoren bei den Messungen, die zur Ermittlung der Originalwerte der kinetischen Konstanten der Modelle führten, geringer gewesen sein muß, als bei den Messungen der Serie B. Insbesondere führt das einzige Modell, was mit Daten von Messungen im Dreiphasensystem erstellt wurde (Modell 2, Lee et al.), im Vergleich mit den Meßwerten zu wesentlich geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten.

Dies gilt jedoch nur für Temperaturen bis zu 246°C. Bei höheren Temperaturen sagen die Modelle 3, 4, 5, 6 und 8 (s. Legende Tab. 8.5) neben treffenden Werten zum Teil wesentlich höhere Reaktionsgeschwindigkeiten voraus.

Tab. 8.5 Berechnete Methanolbildungsraten über Modelle mit Originalwerten für Parameter aus der Literatur bei Betriebsbedingungen der Serie B (ausgewählte Daten)

Lauf	T°C	R, mol/(h · kg)			Modell-Nr. (s. Legende)						
		exp	1	2	3	4	5	6	7	8	
8	217	17,43	18,85	2,75	8,88	9,61	1,97	19,33	8,99	4,71	
9	217	10,67	11,07	1,13	4,82	4,31	0,54	6,76	5,12	2,26	
19	217	13,81	13,44	1,26	5,17	4,14	0,45	3,61	8,79	7,18	
27	226	21,20	21,31	3,40	14,04	14,57	4,55	28,03	16,48	7,18	
29	226	16,72	17,59	1,74	7,75	5,68	1,16	3,27	12,78	4,27	
37	226	12,48	10,91	1,09	5,15	5,15	1,00	7,81	8,37	2,94	
44	236	11,40	12,19	1,49	9,06	7,71	2,33	12,86	3,06	4,71	
51	236	17,65	18,99	2,07	10,50	7,45	2,87	4,19	1,52	6,47	
45	236	25,33	23,41	4,20	21,03	21,26	9,53	41,73	9,00	11,09	
67	246	11,91	9,70	1,28	8,56	6,93	3,15	13,99	0,09	5,36	
69	246	15,65	15,72	2,15	13,70	9,38	5,49	9,32	0,05	8,46	
64	246	29,00	24,36	4,93	28,55	27,09	16,84	54,17	0,51	16,53	
82	258	27,82	29,16	7,28	55,30	33,06	34,66	72,34	0,00	29,88	
85	258	32,85	32,45	9,25	50,42	44,62	49,23	98,95	0,01	37,77	
87	258	33,45	34,76	8,26	52,39	42,38	51,85	53,84	0,00	37,00	

Modelle: 1 - Gl. (8.19); 2 - Lee et al. /10/; 3 - Natta (Ferraris /7/);
4 - Schermuly & Luft /25/; 5 - Seyfert & Luft /27/; 6 - Klier et al. /18/;
7 - Villa et al. /26/; 8 - Beenackers et al. /9/

Bei den Modellen Nr. 2, 3, 4, 5, 7 und bei dem in Tab. 8.5 nicht aufgeführten Modell von Leonov et al. /24/ wurde mit dem Datensatz der Serie A und B eine Neuanpassung der kinetischen Parameter vorgenommen. Dadurch ließ sich die Beschreibung durch die Modelle in allen Fällen erheblich verbessern. Das Modell Nr. 2 (Lee et al.) und dasjenige von Leonov et al. führten mit mittleren Fehlern von 20,6 % bzw. 20,8 % zu den ungenauesten Beschreibungen der experimentellen Daten. Da die mittleren Fehler signifikant größer waren, als bei den anderen Modellen, wurden diese Modelle wegen Modell-schwäche verworfen.

Auf die Neuberechnung der kinetischen Konstanten bei den Modellen 6 und 8 wurde verzichtet. Diese Modelle sind zunächst sehr kompliziert und enthalten außerdem die Partialdrücke von CO_2 und H_2O , die bei den Experimenten zu wenig variiert wurden, um zu einer sinnvollen Parameteranpassung zu gelangen.

Die Optimierung der Konstanten der Modelle 3, 4, 5 und 7 führte jedesmal zu einem mittleren Fehler der Datenbeschreibung, der sich von dem der selbst aufgestellten Kinetik nicht wesentlich unterscheidet. Tab. 8.6 gibt einen Vergleich der Modelle für die eine Neuanpassung der Konstanten vorgenommen wurde.

Tab. 8.6 Vergleich der kinetischen Parameter nach Optimierung der Parameter

Autoren /Lit./	Optimierte Konstanten	Mittlerer Fehler, %
Natta et al., 1953 /23/	8	12,0
Leonov et al., 1973 /24/	2	20,6
Schermuly, Luft, 1978 /25/	10	11,1
Lee et al., 1981 /10/	2	20,8
Villa et al., 1984 /26/	8	11,3
Seyfert, Luft, 1985 /27/	10	10,9
Diese Arbeit	7	11,1 (9,8)*

* Formulierung der Gleichung über Konzentrationen

Die Anpassung der in Tab. 8.4 aufgeführten Modelle führte zu mittleren Fehlern von 10 - 12 % (ausgenommen Lee et al. und Leonov et al.). Eine Gegenüberstellung der von den Autoren angegebenen und der neu optimierten kinetischen Konstanten befindet sich im Anhang. Als Hauptursache der mittleren Fehler bei der Anpassung der Meßdaten durch die verschiedenen Modelle werden experimentelle Ungenauigkeiten angesehen.

Bemerkenswert ist, daß Modelle, die mit sehr unterschiedlichen Annahmen über den Mechanismus und den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei der Methanolsynthese hergeleitet wurden, zu vergleichbar guten Beschreibungen der experimentellen Daten führen. Bei Vergleich der Abbildungen 8.8, 8.9 und 8.10 wird deutlich, daß sich die Datenbeschreibung durch unterschiedliche Modelle nicht wesentlich unterscheidet. Die hier nicht gezeigten Paritätsdiagramme der anderen Modelle, die oben als zutreffend angegeben wurden (Modell von Schermuly/Luft und Natta), zeigen kaum Unterschiede zu den Abbildungen 8.8 - 8.10

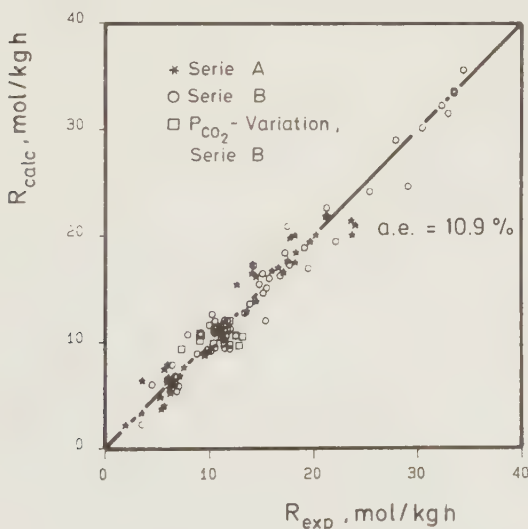


Abb. 8.9 Paritätsdiagramm berechneter (Modell von Seyfert/Luft) und experimenteller Reaktionsgeschwindigkeiten aus 2 Serien

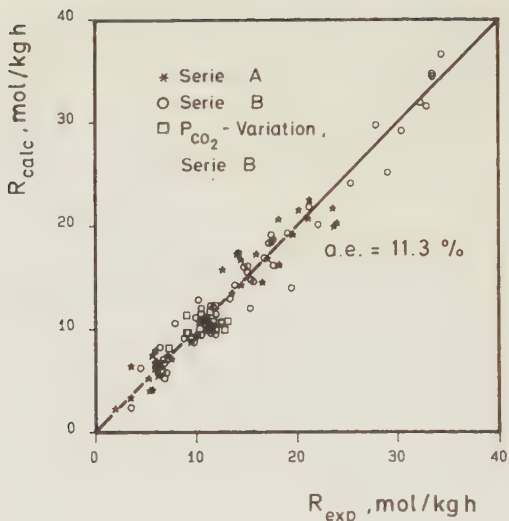


Abb. 8.10 Partitütsdiagramm berechneter (Modell von Villa et al.) und experimenteller Reaktionsgeschwindigkeiten aus 2 Serien

Die Abb. 8.9 und 8.10 enthalten auch noch die Daten, die bei Variation von P_{CO_2} entstanden. Die Angabe des mittleren Fehlers bezieht sich zum besseren Vergleich mit den anderen Modellen auf die Daten mit $P_{\text{CO}_2} = \text{const.}$.

Aufgrund der hier gewonnenen Daten ist keine Aussage über einen Mechanismus möglich. Überhaupt sollte ein Schluß von kinetischen Messungen auf einen Mechanismus unterbleiben. Zu seiner Aufklärung sind Experimente nötig, bei denen Zwischenprodukte identifiziert werden können. Es kann festgestellt werden, daß verschiedene Modelle mit unterschiedlichen Annahmen über den Mechanismus zu gleichguten Beschreibungen der Daten führen. Die streng hergeleiteten Modelle besitzen jedoch den Nachteil, zumeist viele Adsorptionskonstanten zu enthalten. Zu deren genauer Bestimmung fehlt, speziell bei der Reaktion an suspendierten Katalysatoren, das nötige Datenmaterial.

Die in dieser Arbeit aufgestellte kinetische Gleichung lehnt sich aus diesen Gründen nicht an einen bestimmten Mechanismus an. Sie wurde nach den Gesichtspunkten, möglichst einfach zu sein und eine möglichst geringe Zahl von kinetischen Konstanten zu enthalten, aufgestellt. Die Komplexität der Methanolsynthese im allgemeinen und speziell in Suspensionsphase kommt in den gebrochenen Exponenten der Partialdrücke bzw. der Konzentrationen in der Flüssigphase zum Ausdruck.

9. MODELLRECHNUNGEN MIT EINEM SUSPENSIONSREAKTOR

9.1 HINWEIS AUF DETAILLIERTES MODELL UND KOMPLEXES SYSTEM VON DIFFERENTIALGLEICHUNGEN

Für die industrielle Herstellung von Methanol aus Synthesegas in Suspensionsphase bieten sich Blasensäulen als Reaktoren an. Zu deren Dimensionierung muß die Kinetik der Reaktion bekannt sein und eine Modellvorstellung für den Reaktor, die den realen Gegebenheiten nahekommt, vorliegen. Diese Modellvorstellung wird am besten durch Messungen an verkleinerten Anlagen entwickelt. Da zur Zeit für die Methanolsynthese in Suspensionsphase bei Verwendung von Blasensäulen keine zuverlässigen Daten vorliegen, müßte ein anderer Weg, nämlich die Übertragung von Ergebnissen zur Fischer-Tropsch-Synthese an suspendierten Katalysatoren in Blasensäulen, beschritten werden.

Die Methanolsynthese aus CO/H_2 -Gemischen in Blasensäulen findet im Absorptionsbereich mit langsamer Reaktion und bei veränderlicher Gasgeschwindigkeit über der Reaktorlänge statt. Da das Synthesegas einen bestimmten Inertgasanteil aufweist und bei einer bestimmten Reaktorproduktivität einem möglichst hohen Umsatz unterliegen soll, ist in der Gasphase mit einem ausgeprägten Konzentrationsprofil von H_2 , CO und CH_3OH zu rechnen. Damit bildet sich außer für den Fall sehr kurzer Mischzeiten der Flüssigphase auch ein Konzentrationsprofil in der Flüssigphase aus. Deckwer /43/ erhielt als Ergebnis von Simulationsrechnungen zur Fischer-Tropsch-Synthese bei Verwendung von Messungen von Kölbel und Ackermann /44, 45/, daß selbst bei Blasensäulen von 60 - 100 cm Durchmesser noch keine vollständige Durchmischung der Flüssigphase vorausgesetzt werden kann. Ein Kriterium zur Prüfung, ob Rührkesselverhalten der Flüssigphase bei Vorhandensein eines Konzentrationsprofils in der Gasphase angenommen werden kann, ist das Verhältnis von Mischzeit und charakteristischer Stoffübergangszeit $[M^* = (L^2/\epsilon_L E_L)/(1/k_L a)]$. Bei Verhältnissen $M^* \leq 10$ liegt Rührkesselverhalten vor, bei größeren Verhältnissen wird empfohlen, die Flüssigphase auf der Basis axialer Dispersion zu modellieren /43/. Das Verhältnis M^* aus Mischzeit und Stoffübergangszeit bei Messungen zur Fischer-Tropsch-Synthese in einer Blasensäule be-

trug 1153 /43/. Nimmt man zur Herstellung von Methanol eine Blasensäule von 10 m Länge und 1 m Durchmesser sowie eine Temperatur von 530 K an, dann beträgt das für H_2 analog zu dem Beispiel in /43/ berechnete Verhältnis von Mischzeit zu Stoffübergangszeit 3290. Diese Abschätzung zeigt an, daß bei der Modellierung nicht mit Rührkesselverhalten der Flüssigphase gerechnet werden sollte.

Für die Gasphase wird oft Rohrströmung angenommen. Jedoch führt die Vergrößerung des Durchmessers zu nennenswerter Gasdispersion, so daß bei Durchmessern von $d > 30$ cm auch die Gasphase mit dem axialen Dispersionsmodell beschrieben werden sollte /43/.

Die kinetische Gleichung (8.19) der Methanolsynthese enthält die Komponenten H_2 , CO und CH_3OH . Die Formulierung des Reaktormodells unter Berücksichtigung der 3 Komponenten würde zu einem Randwertproblem bestehend aus 6 nichtlinearen Differentialgleichungen 2. Ordnung führen. Zusätzlich ist wegen der veränderlichen Gasgeschwindigkeit noch die Gesamtbilanz der Gasphase zu berücksichtigen. Damit ergeben sich 7 Gleichungen, deren Lösung den Rahmen dieser Arbeit, in deren Mittelpunkt die Untersuchung der Kinetik der Methanolsynthese steht, überschreiten würde.

9.2 EINFACHSTES REAKTORMODELL, ROHRKESSELVERHALTEN FÜR GAS UND FLÜSSIGKEIT

Die im folgenden ausgeführten Berechnungen dienen dazu, die Effekte der Kinetik der Methanolsynthese in Suspensionsphase am einfachsten aller Reaktormodelle zu demonstrieren. Der stationär betriebene Dreiphasenreaktor soll als Blasensäule mit einer Betriebshöhe von $h = 10$ m und einem Durchmesser von $d = 1$ m ausgeführt sein und einen für alle Gasgeschwindigkeiten vernachlässigbaren Stofftransportwiderstand zwischen Gas- und Flüssigphase aufweisen.

Der Betriebsdruck in der Blasensäule ist in jedem Fall wesentlich größer als der hydrostatische Druck am Boden der Säule, so daß letzterer vernachlässigbar ist. Im Reaktor herrscht sowohl in der Gasphase als auch in der Suspensionsphase vollständige Durchmischung. Damit liegen überall im Reaktor innerhalb einer Phase

gleiche Konzentrationen der Komponenten vor. Die Temperatur ist in beiden Phasen gleich und wegen der vollständigen Durchmischung ebenfalls über die gesamte Reaktorlänge konstant. Aufgrund des vernachlässigbar geringen Stofftransportwiderstandes zwischen Gas- und Flüssigphase stellen sich während des stationären Betriebes die Lösungsgleichgewichte der einzelnen Komponenten zwischen den beiden Phasen ein. Damit sind die Konzentrationen der Komponenten in der Suspensionsphase über deren Henrykonstanten berechenbar und es genügt, die Bilanzierung des Reaktors nur für eine pseudohomogene Phase durchzuführen. Die unterschiedlichen Phasenanteile von Gas- und Suspensionsphase werden über den Parameter ϵ_L , der den Flüssigkeitsgehalt des Reaktionsvolumens angibt, berücksichtigt. Dieser läßt sich nach einer empirischen Formel von Deckwer et al. /47/ in Abhängigkeit von der mittleren Gasleerrohrgeschwindigkeit berechnen nach:

$$\epsilon_L = 1 - 0,053 \cdot \bar{u}_G^{1,1} \quad (9.1)$$

wobei für die mittlere Gasleerrohrgeschwindigkeit gilt:

$$\bar{u}_G = 0,0278 \cdot \frac{\dot{V}_G^0 + \dot{V}_G^1}{2 \cdot \pi \cdot (d/2)^2} \quad (9.2)$$

Der in Gl. (9.2) auftretende Zahlenfaktor dient zur Umrechnung der Einheiten von $\dot{V}_G^{0,1}$ (m^3/h) und d (m) in die Einheit cm/s der mittleren Gasleerrohrgeschwindigkeit.

Bilanzierung:

Die stationären Bilanzen der Komponenten H_2 , CO und CH_3OH über den beschriebenen Reaktor lauten, wobei eine pseudohomogene Phase angenommen wurde und die Reaktion nur in einem Teil (ϵ_L) dieser Phase stattfindet:

$$\text{H}_2: \quad 0 = \dot{V}_G^0 \cdot x_{\text{H}_2}^0 \cdot \frac{P}{R_g T} - \dot{V}_G^1 \cdot x_{\text{H}_2}^1 \cdot \frac{P}{R_g T} - \dot{V}_R \cdot \epsilon_L \cdot C_V \cdot 2R \quad (9.3)$$

$$\text{CO:} \quad 0 = \dot{V}_G^0 \cdot x_{\text{CO}}^0 \cdot \frac{P}{R_g T} - \dot{V}_G^1 \cdot x_{\text{CO}}^1 \cdot \frac{P}{R_g T} - \dot{V}_R \cdot \epsilon_L \cdot C_V \cdot R \quad (9.4)$$

$$\text{CH}_3\text{OH: } 0 = \dot{V}_G^0 \cdot x_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 \cdot \frac{P}{R_g T} - \dot{V}_G^1 \cdot x_{\text{CH}_3\text{OH}}^1 \cdot \frac{P}{R_g T} + V_R \cdot \frac{1}{C_V} \cdot R \quad (9.5)$$

Durch die Reaktionsgeschwindigkeit $R = R(T, P_{\text{H}_2}, P_{\text{CO}}, P_{\text{CH}_3\text{OH}})$ nach Gl. (8.19) werden in jeder der obigen Bilanzgleichungen die Partialdrücke aller betrachteten Komponenten eingebracht. Die drei Gleichungen lassen sich jedoch wie folgt entkoppeln. Mit dem Gesamtdruck P gilt für die Partialdrücke der Komponenten i in der Gasphase des Reaktors:

$$P_i = P \cdot x_i^1 \quad (9.6)$$

Die Molanteile x_i^1 sind in der Gasphase des Reaktors und im Abgasstrom gleich. Mit Gl. (9.6) und mit Gl. (8.19) gilt:

$$R = R(T, P, x_i) = A \cdot e^{B/T} \cdot x_{\text{H}_2}^{0,6} \cdot x_{\text{CO}}^{0,241} \cdot p^{0,841} - A' \cdot e^{B'/T} \cdot x_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0,361} \cdot p^{0,361} \quad (9.7)$$

A, A', B, B' s. Gl. (8.19)

Da im Reaktor nur die Reaktion (1) (s. Abschnitt 2.3, Tab. 2.3) abläuft, lautet die H-Bilanz für die kontinuierlich betriebene Reaktion:

$$0 = \Delta N_{\text{H}_2} + 2 \Delta N_{\text{CH}_3\text{OH}} \quad (9.8)$$

wobei ΔN_i die Differenz der Stoffmengenströme zwischen Eingang und Ausgang der Komponente i in (mol/h) bezeichnet. Diese läßt sich mit dem idealen Gasgesetz durch den Eingangs- und Ausgangsvolumenstrom und über die Molanteile der Komponenten i vor und im Reaktor ausdrücken nach:

$$\Delta N_i = \dot{V}_{G_i}^0 \cdot x_i^0 \cdot \frac{P}{R_g T} - \dot{V}_G^1 \cdot x_i^1 \cdot \frac{P}{R_g T} \quad (9.9)$$

Einsetzen in Gl. (9.8), kürzen von $P/R_g T$ und Auflösen nach $x_{\text{H}_2}^1$ ergibt:

$$x_{\text{H}_2}^1 = \frac{\dot{V}_G^0}{\dot{V}_G^1} \cdot (x_{\text{H}_2}^0 + 2 x_{\text{CH}_3\text{OH}}^0) - 2 x_{\text{CH}_3\text{OH}}^1 \quad (9.10)$$

Entsprechend zu Gl. (9.8) lautet die O-Bilanz:

$$0 = \Delta N_{CO} + \Delta N_{CH_3OH} \quad (9.11)$$

und mit Gl. (9.9) ergibt sich analog:

$$x_{CO}^1 = \frac{\dot{V}_G^0}{\dot{V}_G^1} \cdot (x_{CO}^0 + x_{CH_3OH}^0) - x_{CH_3OH}^1 \quad (9.12)$$

In den Gl. (9.10) und (9.12) kommt das Verhältnis $\dot{V}_G^0/\dot{V}_G^1$ vor. Es ist wegen der Abnahme des Volumens durch die Reaktion abhängig vom Gesamtumsatz bzw. vom Molanteil des Methanols $x_{CH_3OH}^1$ im Abgas. Aus der Gesamtstoffbilanz

$$0 = \Delta N + \Delta N_{H_2} + \Delta N_{CO} + \Delta N_{CH_3OH} \quad (9.13)$$

folgt nach Ersetzen von ΔN_{H_2} und ΔN_{CO} mit Hilfe der Beziehungen nach Gl. (9.8) bzw. Gl. (9.11)

$$\Delta N = -2 \Delta N_{CH_3OH} - \Delta N_{CH_3OH} + \Delta N_{CH_3OH} = -2 \Delta N_{CH_3OH} \quad (9.14)$$

Mit dem idealen Gasgesetz und nach Einführung der Molanteile von CH_3OH vor und im Reaktor (Anmerkung: $x_{CH_3OH}^0 = 0$ für eine einstufige Anlage ohne Gasrückführung) ergibt sich nach Kürzen:

$$\Delta V = \dot{V}_G^0 - \dot{V}_G^1 = 2 \dot{V}_G^1 \cdot x_{CH_3OH}^1 - 2 \dot{V}_G^0 \cdot x_{CH_3OH}^0 \quad (9.15)$$

oder nach Umformen

$$\frac{\dot{V}_G^0}{\dot{V}_G^1} = \frac{1 + 2 x_{CH_3OH}^1}{1 + 2 x_{CH_3OH}^0} \quad (9.16)$$

Dieses in Abhängigkeit der Molanteile von CH_3OH formulierte Verhältnis von Eingangs- zu Abgasstrom wird eingesetzt in die Gleichungen (9.10) und (9.12). Man erhält

$$x_{H_2}^1 = \frac{1 + 2 x_{CH_3OH}^1}{1 + 2 x_{CH_3OH}^0} \cdot (x_{H_2}^0 + 2 x_{CH_3OH}^0) - 2 x_{CH_3OH}^1 \quad (9.17)$$

$$x_{CO}^1 - \frac{1 + 2 \cdot x_{CO_3OH}^1}{1 + 2 \cdot x_{CH_3OH}^0} \cdot (x_{CO}^0 + x_{CH_3OH}^0) = x_{CH_3OH}^1 \quad (9.18)$$

Gl. (9.17) und (9.18) geben die Molanteile von H_2 und von CO in Abhängigkeit ihrer Molanteile $x_{H_2}^0$, x_{CO}^0 am Eingang, sowie vom Molanteil des CH_3OH am Eingang und im Reaktor an. Nach Einsetzen dieser Beziehungen in Gl. (9.7) zur Berechnung von R ist die in der Bilanzgleichung für CH_3OH (Gl. (9.5)) vorkommende Reaktionsgeschwindigkeit R nur noch von $x_{CH_3OH}^1$ als unbekannter Größe abhängig. Damit tritt nach Formulierung von $\dot{V}_G^1$ mit $\dot{V}_G^0$ und $x_{CH_3OH}^1$ nach Gl. (9.16) auch in der Bilanzgleichung (9.5) für CH_3OH nur noch $x_{CH_3OH}^1$ als Variable auf. Diese kann nun bei Vorgabe der Daten $\dot{V}_G^0$, P , T , V_R , C_V , sowie der Eingangszusammensetzung und einem Startwert für $x_{CH_3OH}^1$ mit einem geeigneten numerischen Verfahren gelöst werden. Über die Beziehungen Gl. (9.17) und (9.18) ergeben sich dann die Molanteile der Komponenten H_2 und CO im Reaktor. Zur Übersicht ist der Rechenweg mit den zugehörigen Gleichungen in einem Fließschema in Abb. 9.1 aufgezeichnet. Das Schema teilt sich auf in gegebene Größen, Größen, die während des Rechenverfahrens laufend aktualisiert werden müssen, und Ergebnisse. Die Zielgrößen sind stark umwandelt.

Mit der bekannten Zusammensetzung des Gases vor und im Reaktor lassen sich weitere Größen, wie die Umsätze X_i , die spezifische Katalysatorleistung und die Reaktorleistung berechnen.

Umsätze:

Mit der Definition des CO -Umsatzes

$$X_{CO} = 1 - \frac{N_{CO}^1}{N_{CO}^0} \quad (9.19)$$

ergibt sich mit dem idealen Gasgesetz und bei Verwendung der Gesamtvolumenströme und der entsprechenden Molanteile

$$X_{CO} = 1 - \frac{\dot{V}_G^1}{\dot{V}_G^0} \cdot \frac{x_{CO}^1}{x_{CO}^0} \quad (9.20)$$

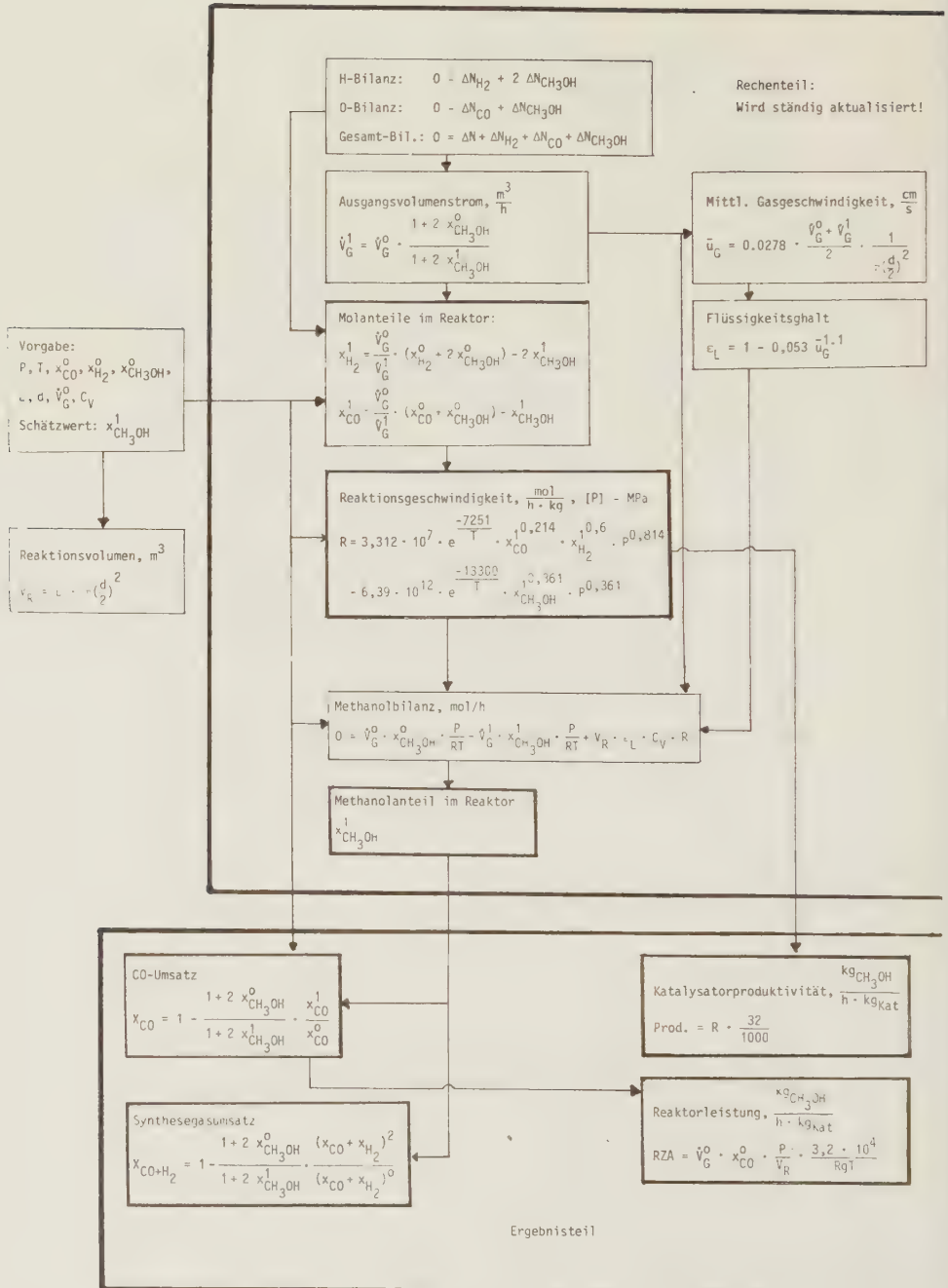


Abb. 9.1 FlieBscheema

und nach Ausdrücken des Verhältnisses $\dot{V}_G^1/\dot{V}_G^0$ über Gl. (9.16)

$$x_{CO} = 1 - \frac{(1 + 2 x_{CH_3OH}^0)}{(1 + 2 x_{CH_3OH}^1)} \cdot \frac{x_{CO}^1}{x_{CO}^0} \quad (9.21)$$

Entsprechend läßt sich der gesamte Synthesegasumsatz berechnen nach:

$$x_{CO+H_2} = 1 - \frac{(1 + 2 x_{CH_3OH}^0)}{(1 + 2 x_{CH_3OH}^1)} \cdot \frac{(x_{CO} + x_{H_2})^1}{(x_{CO} + x_{H_2})^0} \quad (9.22)$$

Spezifische Katalysatorleistung:

Mit der Methanolbildungsrate R, die nach Gl. (9.7) für die Zusammensetzung des Gases im Reaktor und den Betriebsdruck P errechnet werden kann, wird die spezifische Katalysatorleistung, angegeben in (kg Methanol)/(h · kg Katalysator), berechnet nach

$$\text{Prod.} = R \cdot 0,032 \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \quad (9.23)$$

Reaktorleistung:

Der gebildete Stoffmengenstrom von CH_3OH ist nach Gl. (9.11) gleich dem umgesetzten Stoffmengenstrom von CO. Damit läßt sich die Reaktorleistung, d.h. der pro Volumeneinheit des Reaktors gebildete Massenstrom von CH_3OH angeben in $\text{kg}_{CH_3OH}/(\text{h} \cdot \text{m}^3_{\text{Reaktor}})$ über den umgesetzten Stoffstrom von CO ausdrücken nach:

$$\text{RZA} = \dot{V}_G^0 \cdot x_{CO}^0 \cdot x_{CO} \cdot \frac{1}{V_R} \cdot \frac{P}{R_g} \cdot 0,032 \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \quad (9.24)$$

9.3 ERGEBNISSE DER AUSWERTUNG

Allgemein ist man bei chemischen Umsätzen in Reaktoren sowohl an hoher Raum-Zeit-Ausbeute als auch an möglichst hohem Umsatz interessiert. Beide Größen verhalten sich in den meisten Fällen jedoch gegenläufig. Daher ergibt sich ein Optimierungsproblem. Die im folgenden vorgestellten Ergebnisse demonstrieren die Auswirkung

der in Abschnitt 8 ermittelten Kinetik der Methanolsynthese unter Annahme des sehr einfachen und in Abschnitt 9.2 beschriebenen Reaktormodells. Der zugrundegelegte Blasensäulenreaktor besitzt bei einer Betriebshöhe von 10 m und einem Durchmesser von 1 m ein Betriebsvolumen von $7,854 \text{ m}^3$. Bei den Berechnungen wurde durchgängig angenommen, daß das eingesetzte Synthesegas einen Inertgasanteil von 10 % besitzt.

9.3.1 Einstufige Anlage

Einfluß des Gasdurchsatzes:

Die Auswertungen wurden zunächst für eine einstufige Anlage mit den oben angegebenen Dimensionen durchgeführt. Bei Vorgabe der Reaktortemperatur, des Gesamtdruckes, des Eingangsverhältnisses H_2/CO und des Feststoffgehaltes der Katalysatorsuspension ergibt sich bei variiertem Eingangsvolumenstrom, wie Abb. 9.2 zeigt, (in diesem Fall) ein Maximalwert der Reaktorleistung bei $200 \text{ m}^3/\text{h}$. Dieser Wert entspricht einer mittleren Gasgeschwindigkeit von $6,5 \text{ cm/s}$. Mit steigendem Eingangsgasstrom sinkt die Verweilzeit und damit auch der Umsatz. Damit sind die stationären Partialdrücke der Reaktanden im Reaktor höher und der Partialdruck des Methanols niedriger als bei höherem Umsatz, was nach Gleichung (8.19) zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit führt. Da für die heterogen katalytische Reaktion jedoch nur der Phasenanteil der Suspension zur Verfügung steht, und dieser über Gl. (9.1) mit zunehmender linearer Gasgeschwindigkeit bzw. mit dem Volumenstrom abnimmt, sinkt damit die Reaktorleistung ebenfalls mit zunehmendem Volumenstrom.

Die Überlagerung der beiden Effekte führt zu dem dargestellten Kurvenverlauf. Zusätzlich enthält Abb. 9.2 den Verlauf des Methanolgehaltes im Abgas in Abhängigkeit vom Eingangsgasstrom. Da dieser mit steigendem Eingangsgasstrom kontinuierlich sinkt, ist es nicht immer angebracht, die Anlage bei dem zum Maximalwert der Reaktorleistung gehörigen Eingangsvolumenstrom zu betreiben.

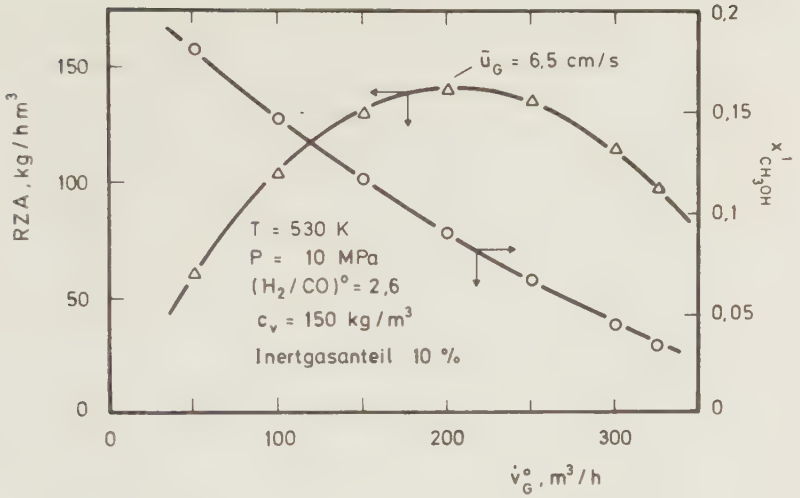


Abb. 9.2 Einfluß des Gasdurchsatzes auf die Reaktorleistung und den Methanolgehalt

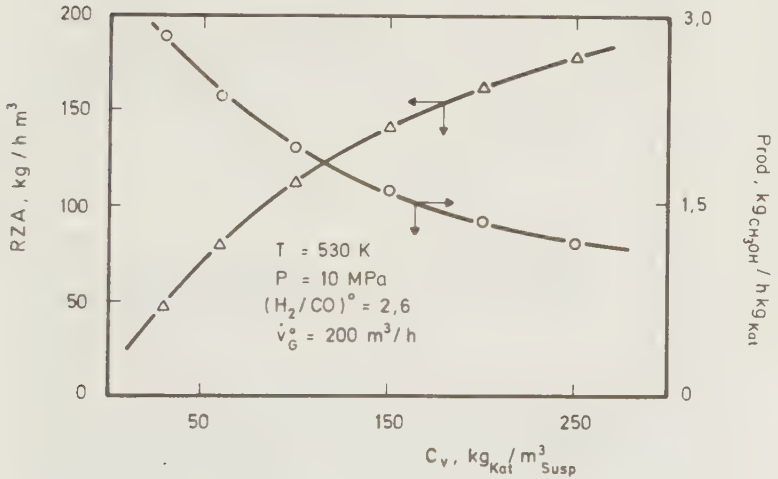


Abb. 9.3 Abhängigkeit der Reaktorleistung von der Massenkonzentration des Katalysators

Einfluß der Katalysatorkonzentration:

Der Feststoffanteil der Suspension beeinflusst unmittelbar die pro Volumeneinheit des Reaktors enthaltene Katalysatormenge. Aus diesem Grund ist ein möglichst hoher Feststoffanteil anzustreben, wobei es jedoch eine obere Grenze gibt (ca. 25-35 Vol.-%), da der Feststoffanteil die hydrodynamischen Eigenschaften der Suspension beeinflusst. Zudem bewirkt eine erhöhte Katalysatormenge im Reaktor bei gegebenem Eingangsvolumenstrom eine Erhöhung des Umsatzes. Dieser wirkt seinerseits über die umsatzabhängigen Partialdrücke der Komponenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Aus diesem Grund ist kein linearer Verlauf der Reaktorleistung in Abhängigkeit des Feststoffgehaltes zu erwarten. Dieses wird durch die Ergebnisse der Rechnung in Abb. 9.3 bestätigt, wobei die Beeinflussung der Hydrodynamik durch die Feststoffkonzentration nicht berücksichtigt wurde. Die zusätzlich in der Abbildung dargestellte Produktivität des Katalysators (Katalysatorleistung) muß dem nichtlinearen Anstieg der Reaktorleistung entsprechend abnehmen.

Die Feststoffkonzentration wird praktisch als Gewichtsanteil Feststoff an der Suspension (C_m) eingestellt. Für Rechnungen ist jedoch die Verwendung der Feststoffkonzentration, angegeben als Masse Feststoff pro Volumeneinheit Suspension (C_V), sinnvoller. Die Umrechnung des Gewichtsanteils C_m in die Feststoffkonzentration C_V erfolgt über

$$C_V = \left(\frac{1}{\rho_L} \cdot C_m - \frac{1}{\rho_L} - \frac{1}{\rho_{Kat}} \right) \quad (9.25)$$

Wegen der temperaturabhängigen Dichte des Suspensionsmediums ergibt sich eine ebenfalls temperaturabhängige Feststoffkonzentration C_V .

Obwohl bei den durchgeführten Berechnungen jegliche Stofftransporthemmungen ausgeschlossen wurden, wird darauf hingewiesen, daß bei einer Erhöhung der Katalysatorkonzentration - bei sonst unveränderten Betriebsparametern - größere Absorptionsraten bei nur geringfügig geänderten Stoffaustauscheigenschaften nötig

sind und deshalb Stofftransporthemmungen zwischen Gas- und Flüssigphase auftreten können.

Einfluß der Temperatur:

Bei Berechnungen mit Variation der Reaktionstemperatur und bei verschiedenen Niveaus des Eingangsgasstromes zeigen sich in Abb. 9.4 bei allen Gasdurchsätzen Maxima der Reaktorleistung, die sich bei steigendem Eingangsvolumenstrom zu höheren Temperaturen verlagern.

Die Temperaturabhängigkeiten sind bei höheren Gasdurchsätzen stärker ausgeprägt, was angesichts der Ergebnisse in Abschnitt 7 auch zu erwarten ist. Bei Betrachtung der Abb. 9.5 wird deutlich, daß bei geringem Gasdurchsatz ein höherer Methanolgehalt im Reaktor herrscht, als bei größerem Gasdurchsatz. Dies ist ein Grund dafür, daß sich ein geringerer Wert für die in Abschnitt 2 eingeführte Größe $\Delta_{\text{CH}_3\text{OH}}$ ergibt. Geringere Werte von $\Delta_{\text{CH}_3\text{OH}}$ haben eine Beeinträchtigung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und damit auch des Temperatureinflusses auf die Reaktorleistung zur Folge (s. Abschnitt 7).

In Abb. 9.4 fällt auf, daß die Kurve für $\dot{V}_G^0 = 200 \text{ m}^3/\text{h}$ bei Werten von $T < 510 \text{ K}$ unter der Kurve für $\dot{V}_G^0 = 150 \text{ m}^3/\text{h}$ verläuft. Dies kann über das Zusammenspiel von Flüssigkeitsgehalt, stationärer Methanolkonzentration und Temperatur auf die Reaktorleistung erklärt werden. Bei gemeinsamer Betrachtung der Abb. 9.4 und 9.5 wird deutlich, daß hohe Reaktorleistungen allgemein mit niedrigem Methanolgehalt im Abgas erkaufte werden müssen. Dies war auch schon durch Abb. 9.2 deutlich geworden, wo der Methanolgehalt im Abgas mit steigendem Gasdurchsatz sank. Nun tritt jedoch der Fall auf, daß die Methanolkonzentrationen ebenfalls leichte Maxima aufweisen. Diese treten bei derselben Temperatur auf, wie die maximalen Reaktorleistungen in Abb. 9.4. Die Erklärung für das Auftreten der Maxima liegt in der kinetischen Gleichung (8.19) für die Methanolsynthese begründet. Die unterschiedlichen Aktivierungsenergien für die Methanolbildungsreaktion und die Zerfallsreaktion (s. Tab.-8.3) führen zu der dargestellten Temperaturabhängigkeit des Gesamteffektes.

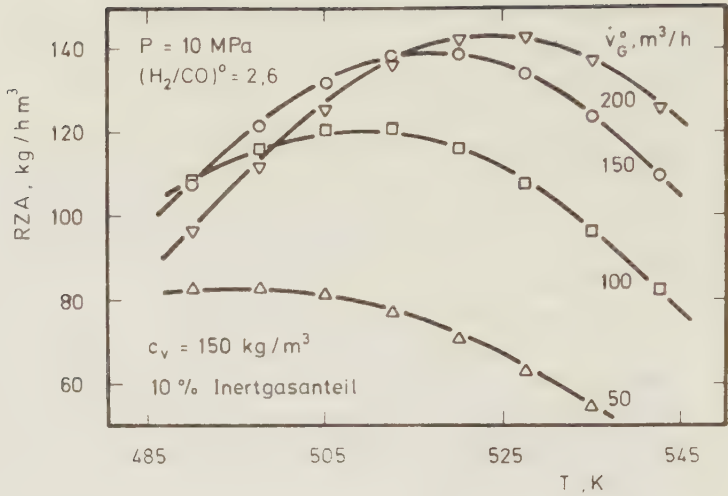


Abb. 9.4 Einfluß der Temperatur auf die Reaktorleistung bei verschiedenen Gasdurchsätzen.

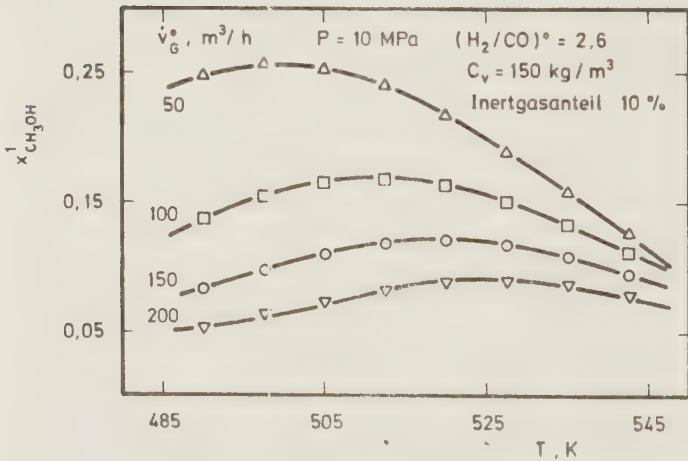


Abb. 9.5 Einfluß der Temperatur auf den Methanolgehalt bei verschiedenen Gasdurchsätzen

Einfluß der Synthesegaszusammensetzung:

Entspricht das Verhältnis von $H_2/CO = I$ im Eingangsgas nicht dem Verhältnis der stöchiometrischen Koeffizienten in Reaktionsgleichung (1) (s. Tab. 2.3), dann tritt durch die Reaktion eine Verschiebung des Eingangsverhältnisses im Reaktor zum Ausgangsverhältnis E auf. Die Stöchiometrie der Reaktion wird über das Verbrauchsverhältnis U von H_2 zu CO ausgedrückt. Dieses ergibt sich nach Gl. (6.27) aus dem Verhältnis der umgesetzten Stoffmengen von H_2 und CO , die sich über die Umsätze und das Eingangsverhältnis I ausdrücken lassen. Das Verbrauchsverhältnis läßt sich so schreiben als

$$U = \frac{\lambda_{H_2}}{\lambda_{CO}} \cdot I = 2 \quad (9.26)$$

Das Verhältnis $H_2/CO = E$ im Reaktor läßt sich bei Formulierung der Molanteile von H_2 und CO im Reaktor über die Umsätze X_{CO} und X_{H_2} und das Eingangsverhältnis I wie folgt ausdrücken:

$$E = \frac{1 - X_{H_2}}{1 - X_{CO}} \cdot I \quad (9.27)$$

Die Verschiebungsrichtungen der H_2/CO -Verhältnisse durch die Reaktion von I nach E lassen sich durch Fallunterscheidung in Tab. 9.1 bei Betrachtung des Verhältnisses E/I erkennen:

$$\frac{E}{I} = \frac{1 - X_{H_2}}{1 - X_{CO}} \quad (9.28)$$

Tab. 9.1 Fallunterscheidung zur Verschiebungsrichtung von $I = x_{H_2}^0/x_{CO}^0$ nach $E = x_{H_2}^1/x_{CO}^1$

Wenn	dann folgt aus Gl. (9.28)	oder mit Gl. (9.26)
1. $E = I$	$x_{H_2} = x_{CO}$	$I = 2$
2. $E < I$	$x_{H_2} < x_{CO}$	$I < 2$
3. $E > I$	$x_{H_2} > x_{CO}$	$I > 2$

Ein stöchiometrisches Eingangsgemisch wird demnach keine Änderung des Verhältnisses H_2/CO erfahren. Bei Eingangsverhältnissen I kleiner als zwei verringert sich das H_2/CO -Verhältnis E im Abgas gegenüber dem des Eingangsgases. Liegt das Eingangsverhältnis über zwei, findet eine Verschiebung der Einfangsverhältnisse zu größeren Abgasverhältnissen statt.

In Abschnitt 7.4 wurde darauf hingewiesen, daß die Auswirkung der H_2/CO -Verschiebung auf die Reaktionsgeschwindigkeit für Verhältnisse von I größer als zwei nicht besonders ausgeprägt ist. Dies wird über die Berechnung nach Gl. (8.19) wie Abb. 9.6 zeigt bestätigt. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt bei einer Änderung des Eingangsverhältnisses von $I = 2,5$ auf $I = 5,5$ nur um 11,4% ab.

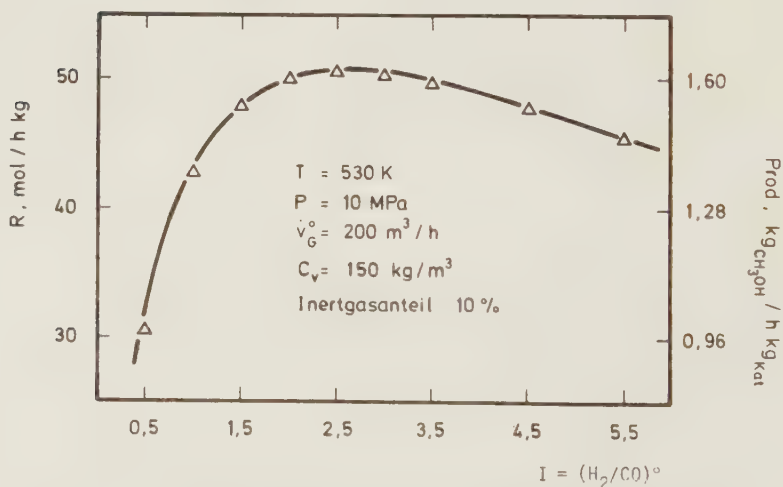


Abb. 9.6 Reaktionsgeschwindigkeit bzw. Katalysatorproduktivität bei veränderlichem H_2/CO -Eingangsverhältnis

Für Eingangsverhältnisse unter zwei führt eine Änderung von $I = 2$ auf $I = 0,5$ zu einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit von 39,7%. Da die umsatzabhängige Verschiebung des Verhältnisses H_2/CO mit zunehmender Abweichung des Eingangsverhältnisses von 2 zunimmt, kann die Verarbeitung besonders H_2 -reicher oder H_2 -armer Synthesegase, speziell wenn hohe Umsätze erzielt werden sollen,

trotzdem zu Schwierigkeiten führen. Daraus ist ersichtlich, daß ein bei hohen Umsätzen arbeitender Reaktor besser bei Eingangsverhältnissen von $I = H_2/CO$ zwischen 2 und 3 betrieben werden sollte.

Druckeinfluß:

Der Betriebsdruck hat größten Einfluß auf die Produktivität einer Anlage. Über die Partialdrücke wird die Reaktionsgeschwindigkeit und über die Kompressibilität der Gase die Gasgeschwindigkeit im Reaktor und damit die Verweilzeit sowie der Flüssigkeitsgehalt in einer Blasensäule beeinflusst.

Der Einfluß des Gesamtdruckes wurde bei unter aktuellen Bedingungen konstantem Eingangsgasstrom berechnet und ist in Abb. 9.7 dargestellt. Es zeigt sich eine annähernd lineare Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. Dieses Ergebnis wurde zuvor

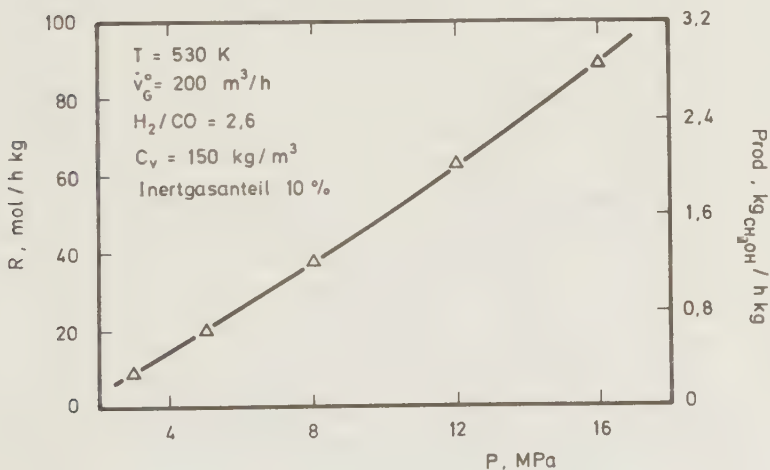


Abb. 9.7 Reaktionsgeschwindigkeit bzw. Katalysatorleistung bei veränderlichem Gesamtdruck

schon über separate Messungen erhalten (s. Abschnitt 7) und wird hier über die verwendete kinetische Gleichung (8.19) ebenfalls

wiedergegeben. Aufgrund dieses Ergebnisses erscheint es wünschenswert, die Anlage bei dem höchstmöglichen Druck zu fahren. Hierzu muß jedoch bedacht werden, daß ein Grund für die Begrenzung der Drücke nach oben, wie in Abschnitt 1 angedeutet wurde, das Problem der Wärmeabfuhr bei hohem Stoffumsatz ist. Hier ergeben sich bei Verwendung von Suspensionsreaktoren durch die besonders guten Wärmeaustauschigenschaften nun neue Aspekte, die vielleicht zur Anhebung der zur Zeit üblichen Synthesedrucke von ca. 8-10 MPa führen könnten.

9.3.2 Mehrstufiger Prozeß

Da die Zerfallsrates des Methanols nach Gl. (8.18) von seinem Partialdruck mit positivem Exponenten abhängig ist, erscheint es zur Erhöhung der Ausbeute sinnvoll, eine hohe Methanolkonzentration im gesamten Reaktor zu verhindern. Dies kann auf einfachste Weise durch Unterteilung des gesamten Reaktionsvolumens in Stufen geschehen. Die Wirkung der Stufenanlage besteht darin, daß in den einzelnen Stufen ein im Vergleich zur einstufigen Anlage kleineres Volumen vollständig rückvermischt ist und dadurch in den unteren Stufen eine geringere Methanolkonzentration vorliegt. So können die bei Eintritt in den Reaktor hohen Eduktkonzentrationen und der noch geringe Inertgasanteil besser ausgenutzt werden. In den oberen Stufen herrscht dann eine höhere Methanolkonzentration als in einer einstufigen Anlage. Der Gesamteffekt kann vorteilhaft für die Reaktorleistung sein.

Die Berechnungen unter diesem Abschnitt wurden mit der Annahme durchgeführt, daß das Reaktorvolumen je nach Stufenzahl in mehrere hintereinandergeschaltete, gleichgroße Blasensäulen mit unverändertem Durchmesser aufgeteilt wird. Der Abgasstrom der Stufe Nr. i wird zum Eingangsgasstrom der Stufe Nr. $i+1$.

Abb. 9.8 zeigt, daß durch die Kaskadierung von Stufen eine Steigerung der Reaktorleistung möglich ist. Zuvor war eine Steigerung der Reaktorleistung mit Ausnahme des nur leicht ausgeprägten Temperatureffektes mit einer unerwünschten Abnahme der Methanolkonzentration im Abgas verbunden. Es ist bemerkenswert, daß hier nun sowohl die Reaktorleistung als auch die ebenfalls eingezeichnete

Methanolkonzentration mit der Anzahl der Reaktoren zunehmen. Die Kaskadierung führt damit zu einer echten Verbesserung bezüglich dieser beiden Zielgrößen. Als Ergebnis der Berechnung ist aus Abb. 9.8 ebenfalls zu erkennen, daß die Unterteilung des Gesamtvolumens auf mehr als 3 Stufen nur noch geringe Änderungen bewirkt. So verbessert sich die Reaktorleistung beim Übergang von einer einstufigen Anlage auf eine dreistufige im gewählten Beispiel um 18,8 %. Mit der Einführung von 6 Stufen erhöht sich dieser Wert auf 25,3 % bzw. bei 10 Stufen auf 28,3 %.

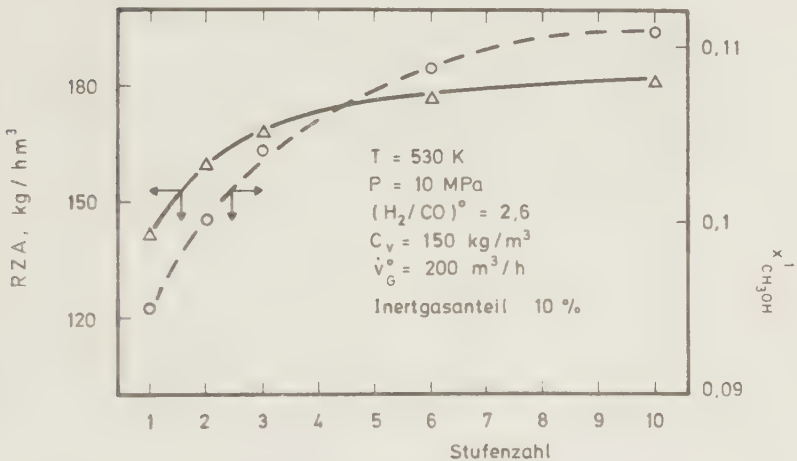


Abb. 9.8 Reaktorleistung und Methanolgehalt am Ausgang bei Kaskadierung des Reaktionsvolumens

Zwischenabscheidung von Methanol:

Um zu prüfen, ob die Ausschleusung gebildeten Methanols aus dem Reaktor einen zusätzlichen Effekt bewirkt, wird angenommen, daß nach Verlassen jeder Stufe eine Teilkondensation des Methanols durch Abkühlen auf 273 K erfolgt. Der Partialdruck des Methanols bei Eintritt des Gases in die nächste Stufe sei gleich seinem Dampfdruck bei 273 K. Die Abscheidung des Methanols kann im Prinzip auf viele Arten erfolgen und soll hier nur als Arbeitshypothese gelten. Ihre Rentabilität mag in diesem Fall dahingestellt

sein. Die mit den oben genannten Annahmen durchgeführte Berechnung für zwei verschiedene Eingangsvolumenströme ($100 \text{ m}^3/\text{h}$, $200 \text{ m}^3/\text{h}$) zeigt in Abb. 9.9, daß die Kaskadierung mit Teilabscheidung des Methanols zu deutlicher Anhebung der Reaktorleistung führt. Zum Vergleich wurden auch noch Ergebnisse einer Stufenanlage ohne Zwischenkondensation in Abb. 9.9 aufgenommen. Für beide Gasdurchsätze bewirkt die Teilkondensation absolut gesehen einen etwa gleichgroßen zusätzlichen Effekt, der wegen des geringeren Niveaus bei $\dot{V}_G^0 = 100 \text{ m}^3/\text{h}$ eine größere prozentuale Steigerung der Reaktor-

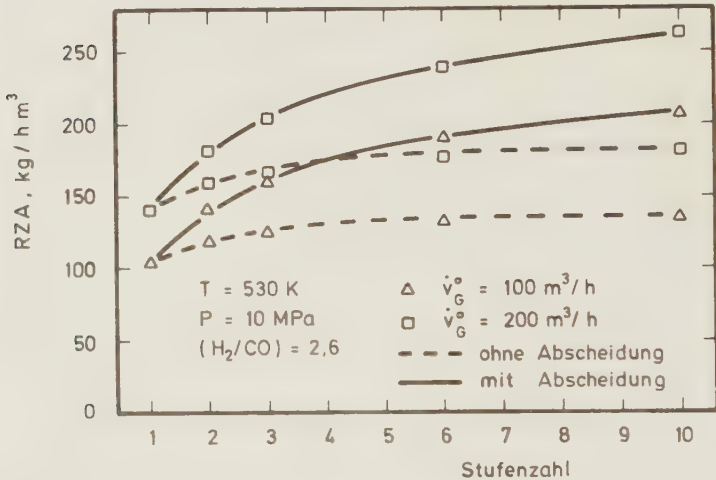


Abb. 9.9 Vergleich der Reaktorleistung bei Kaskadierung mit und ohne Zwischenabscheidung von Methanol bei 2 verschiedene Eingangsgasströmen

leistung bedeutet. Es wird deutlich, daß mit einer dreistufigen Anlage mit Zwischenkondensation bei einem Eingangsgasstrom von $100 \text{ m}^3/\text{h}$ annähernd die gleiche Reaktorleistung erzielbar ist, wie mit einer ebenfalls dreistufigen Anlage ohne Zwischenkondensation bei $200 \text{ m}^3/\text{h}$. Dies bedeutet bei Verwendung der Stufenanlage mit Zwischenkondensation, daß wesentlich höhere Synthesegasumsätze ohne Abstriche bei der Reaktor- und Katalysatorleistung möglich sind.

9.3.3 Regeln zum Technischen Handeln

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß für bestimmte Betriebsbedingungen Optimalwerte für die Reaktionstemperatur existieren und die Synthese in einer Suspension mit möglichst hohem Feststoffanteil durchgeführt werden sollte.

Für den praktischen Betrieb wird jedoch die Temperatur i.a. vorgegeben, da diese am stärksten mit der Katalysatoraktivität korreliert. Es ist dann die dazugehörige Gasgeschwindigkeit einzustellen, die die optimale Raum-Zeit-Ausbeute liefert.

Zur Erhöhung der Reaktor- und Katalysatorleistung ist es vorteilhaft, die Synthese in Suspensionsphase mehrstufig durchzuführen (kaskadierte Blasensäule). Besonders deutliche Verbesserungen ergeben sich zusätzlich durch Zwischenabscheidung des Methanols. Die Verwendung von mehr als 4-5 Stufen führt nur noch zu geringen Verbesserungen und lohnt den Aufwand in den meisten Fällen wohl nicht. Empfohlen wird ein zwei - dreistufiger Betrieb mit Zwischenabscheidung von Methanol.

10. ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

Im Rahmen dieser Arbeit wurde umfangreiches Datenmaterial aus ersten systematischen Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit von H_2 und CO zu CH_3OH in Suspensionsphase erstellt. Darüber hinaus wurden die temperaturabhängigen Löslichkeiten der Gase H_2 , CO , CO_2 und von Methanol in der Suspensionsflüssigkeit experimentell bestimmt. Die Auswertung des Datenmaterials hatte zum Ziel, eine möglichst einfache, praktisch verwendbare Beschreibung der Makrokinetik der Methanolsynthese in Suspensionsphase zu erstellen und die Übertragbarkeit schon vorhandener kinetischer Modelle für die Gasphasensynthese zu überprüfen.

Die Synthesegasumsetzung wurde in einem gradientenfreien, kontinuierlich betriebenen Reaktor (Rührzelle) und hauptsächlich an einem kommerziellen Cu/Zn -Methanolkatalysator (BASF S3-85) durchgeführt. Vorversuche ergaben, daß alle Stofftransportwiderstände bei den eingestellten Betriebsbedingungen vernachlässigbar waren. Bei den Messungen zur Kinetik wurden die Betriebsbedingungen zunächst durch Änderung des Gesamtdruckes, der Temperatur, des Eingangsgasstromes und des Verhältnisses von H_2/CO am Reaktoreingang variiert (Serie A, 62 Meßwerte). Diese Ergebnisse konnten jedoch wegen der überlagerten Einflüsse von Temperatur und Partialdrücken der Komponenten nicht mit vertretbarem Aufwand interpretiert werden. Nach Übergang zu isosystatischer Meßweise (Serie B, 88 Meßwerte, vorwiegend gezielte Variation des Partialdruckes nur einer Komponente bei Konstanz aller anderen Partialdrücke) konnten die Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeit klar erkannt und einer quantitativen Auswertung mit dem Ergebnis einer Gleichung zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit [Gl. (8.19)] zugänglich gemacht werden. Über das erhaltene Geschwindigkeitsgesetz ließen sich auch die Daten der Serie A - die wegen der gleichzeitigen Variation mehr als eines Partialdruckes unsystematisch erstellt worden waren - beschreiben. Das gesammelte Datenmaterial aus 2 Serien läßt sich über den gesamten Bereich der Reaktionsgeschwindigkeiten ($3,5 < R < 34 \text{ mol}/(h, \text{kg})$) modellmäßig beschreiben [Serie A und B (nicht Variation P_{CO_2}), 89 Meßwerte]. Aus diesem Grund scheint eine Übertragbarkeit auf Betriebsbedingungen

(z.B. höhere Drücke), die zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten führen, jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht eingestellt werden konnten, wahrscheinlich.

Durch vergleichende Messung mit einem kommerziellen Cu/Zn/Al/Mn-Katalysator und einem anderen Suspensionsmittel (Paraffinöl BMT-15) kann vermutet werden, daß die bei Verwendung des Cu/Zn-Katalysators S3-85 (BASF) erhaltenen Ergebnisse prinzipiell auch für andere Katalysatoren gelten. Damit scheint keine Wechselwirkung Katalysator/Suspensionsmittel bei Verwendung von Paraffinen aufzutreten. Der CO_2 - und CH_3OH -Gehalt im Reaktor sind wohl allgemein wichtige Parameter für die Methanolsynthese. Spezifische Unterschiede der Katalysatoren (z.B. Selektivität und Temperatur) sind hierbei jedoch genauso ausgeprägt wie in der Gasphasensynthese.

Die Ergebnisse stehen nicht im Widerspruch zu modellmäßigen Beschreibungen der Kinetik für die Reaktion in der Gasphase. Mehrere kinetische Modelle der Literatur, die sich auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen beziehen, beschreiben die experimentellen Daten nach Neuanpassung ihrer Parameter. Dies mit annähernd der gleichen Genauigkeit wie die hier entwickelte Gleichung zur Beschreibung der Kinetik. Trotz sorgfältig erstellter Daten ist eine Diskriminierung der Modelle nicht möglich, was bedeutet, daß

- keine Rückschlüsse vom Datenmaterial auf den Mechanismus der Methanolbildung in Suspensionsphase erfolgen sollte.
- weniger die detaillierten Annahmen über den Reaktionsmechanismus, und damit die Art des Modells, als die Zahl der darin vorkommenden Parameter entscheidend für die Fähigkeit des Modells ist, kinetische Daten zu beschreiben.

Unter diesem Aspekt betrachtet, ist dem hier erstellten Modell, da es die geringste Anzahl von Parametern besitzt und wegen seiner einfachen Form, der Vorzug zu geben. Die gefundene Beschreibung nach Gl. (8.19) enthält im Gegensatz zu den anderen kinetischen Modellen keinen Adsorptionsterm. Demnach beinhaltet sie keine logische Unterscheidung zwischen der Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit bei steigendem CH_3OH -Gehalt im Reaktor aufgrund des Methanolzerfalls und einer Produktinhibierung der

Bildungsrate z.B. durch konkurrierende Adsorption. Es wurde deutlich, daß schon geringe Methanolkonzentrationen im Vergleich zur Gleichgewichtskonzentration zu nennenswerter Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit führen. Für qualitative Aussagen diente in diesem Zusammenhang in Abschnitt 7 der Gleichgewichtsabstand. Doch gibt es Anzeichen dafür, daß der hemmende Einfluß des Methanols nicht nur auf die Thermodynamik der Gleichgewichtsreaktion von CO und H_2 zu CH_3OH zurückzuführen ist:

- In Abschnitt 7.1, Abb. 7.3 ergaben sich für verschiedene Betriebszustände, gekennzeichnet durch unterschiedlichen Gleichgewichtsabstand (s. Gl. (2.9)) verschiedene Aktivierungsenergien. Diese ordnen sich der Größe nach jedoch nicht in der Reihenfolge der Gleichgewichtsabstände, wie es bei ausschließlicher Beeinflussung der Reaktion durch die Thermodynamik zu erwarten wäre (vgl. Abschnitt 7.1).
- Die kinetische Gleichung (8.19) gibt nicht die Thermodynamik der Reaktion (1) (nach Tab. 2.3) wieder.

Dies wird durch Extrapolation der Gleichung auf $R = 0$ und Bestimmung des zu P_{H_2} und P_{CO} zugehörigen Partialdruckes von Methanol und anschließendem Vergleich mit dem Gleichgewichtspartialdruck $P_{CH_3OH,eq}$ in Tab. 10.1 deutlich. Abgesehen von der Tatsache, daß diese Extrapolation aus dem gültigen Bereich der Gl. (8.19) herausführt, zeigt sich, daß der errechnete Partialdruck nicht mit dem Gleichgewichtspartialdruck übereinstimmt. Bei der Temperatur von 258°C ergibt sich ein geringerer Wert als der Gleichgewichtswert. Bei tieferen Temperaturen ist der durch Extrapolation ermittelte Wert größer als der Gleichgewichtswert. Demnach sind für den Einfluß des Methanols auf die Reaktionsgeschwindigkeit im gemessenen Bereich (größere Entfernung vom Gleichgewicht) Effekte verantwortlich, die zusammengekommen bei tieferen Temperaturen schwächer, bei höheren Temperaturen stärker sind, als der thermodynamische Effekt. Diese könnten durch eine Kombination aus der Zersetzungsreaktion des Methanols und einer Hemmung durch konkurrierende Adsorption zustandekommen. Der Gesamteinfluß läßt sich im Modell nach Gl. (8.19) über den von der Bildungsrate abzuziehenden Term

der Rückreaktionsrate darstellen. Allgemein sind in den gebrochenen Exponenten der Gl. (8.19) auch noch alle Nichtidealitäten des Gas/Flüssigkeits/Feststoffsystems enthalten.

Wie erwähnt können die Meßwerte ebenfalls über andere Modelle, die alle zwischen dem Methanolzerfall und konkurrierender Adsorption unterscheiden, beschrieben werden. Diese Modelle stehen im Gegensatz zu Gl. (8.19) im Einklang mit der Thermodynamik, d.h. sie sagen für die Gleichgewichtspartialdrücke eine Reaktionsgeschwindigkeit von Null voraus. Da jedoch zur Methanolherstellung nicht in der Nähe des Gleichgewichtes gearbeitet wird, ist diese Fähigkeit der kinetischen Modelle ohne Belang.

Tab. 10.1 Gleichgewichtspartialdruck bzgl. Reaktion (1) und Partialdruck von CH_3OH bei Extrapolation der Gl. (8.19) auf $R = 0$ (P_{H_2} , P_{CO} , T: Ausgewählte Daten der Serie B)

Lauf	T	$P_{\text{CH}_3\text{OH},\text{eq}}$	$P_{\text{CH}_3\text{OH}} (R = 0)$
	°C	MPa	MPa
1	217	1.641	3.274
6	217	0.759	1.703
27	226	4.202	5.747
38	226	0.994	1.677
47	235.5	0.343	0.523
59	235.5	0.682	0.930
70	245.5	0.331	0.418
78	245.5	0.427	0.491
82	258	1.061	0.751
85	258	1.767	1.176
87	258	2.093	1.544

Bei der kinetischen Untersuchung und anschließender Modellrechnung für einen vollständig durchmischten Suspensionsreaktor mit veränderlichen Phasenanteilen (abhängig vom Gasdurchsatz) erwiesen sich folgende Parameter als Haupteinflußgrößen für die Methanolsynthese:

- Gesamtdruck: Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt linear mit dem Druck bei konstanter Verweilzeit der Gase im Reaktor.

- Temperatur: Es existiert eine optimale Temperatur für die Reaktionsgeschwindigkeit. Sie hängt von den Betriebsbedingungen ab.
- Methanolgehalt: Ein hoher Methanolgehalt im Reaktor wirkt sich negativ auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus.
- CO_2 -Gehalt: CO_2 erwies sich in geringer Konzentration ($< 10 \%$) als wenig reaktiv. Es existiert jedoch für den Katalysator ein optimaler CO_2 -Gehalt im Reaktor, der je nach Betriebsbedingungen bei 3 - 5 % liegt.

Dagegen ist das Verhältnis von H_2/CO im Reaktor im Bereich von 0.7 - 4 wenig einflußnehmend auf die Reaktionsgeschwindigkeit, was die Verarbeitung H_2 -reicher und H_2 -armer Synthesegase erlaubt. Beste Ergebnisse werden jedoch mit einem H_2/CO -Verhältnis von ca. 2,2 erzielt.

Da hohe Methanolgehalte im Reaktor zur Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit führen, empfiehlt sich die Kaskadierung eines Reaktionsgefäßes mit hoher Durchmischung und gegebenenfalls eine Zwischenabscheidung von Methanol.

11. SYMBOLVERZEICHNIS

Vorbemerkung: Die meisten, insbesondere die hier nicht aufgeführten Symbole werden im Text mit der zugehörigen Einheit eingeführt.

a	Regressionskoeffizient
A	Parameter
% Abw., O, C	Bilanzabweichung von O bzw. C in %
b	Regressionskoeffizient
B	Parameter
C	Parameter
$c_{L,i}$	Konzentration der Komponente i in der Flüssigphase, $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$
C_m	Gewichtsanteil Feststoff an der Suspension, $\frac{\text{kg}_{\text{Kat.}}}{\text{kg}_{\text{Susp.}}}$
C_V	massenbezogene Katalysatorkonzentration, $\frac{\text{kg}_{\text{Kat.}}}{\text{m}^3 \text{ Susp.}}$
D	Parameter
Dev	mittlere Abweichung in %
d	Durchmesser, m
E	H ₂ /CO-Verhältnis am Reaktorausgang
E_a	Aktivierungsenergie, kJ/mol
E_i	Einstellung der Durchflußregler für Komponente i, % max. Durchfluß
E_L	axialer Dispersionskoeffizient der flüssigen Phase, $\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
f_i	Fugazität der Komponente i, bar
ΔH_{sol}	Lösungsenthalpie, kJ/mol
H_{e_i}	Henrykonstante der Komponente i, MPa m ³ /mol
I	H ₂ /CO-Verhältnis am Reaktoreingang
K_a	Gleichgewichtskonstante (Aktivität)
K_{eq}	Gleichgewichtskonstante
k_{La}	flüssigkeitsseitiger, volumetrischer Stoffübergangskoeffizient, s ⁻¹
K_p	Gleichgewichtskonstante (Drücke)

V_i	
K_i	Gleichgewichtskonstante (Molanteile)
l_i	Länge der Komponente i im Janak-Chromatogramm
L	Reaktorlänge, m
M	Verhältnis von Mischzeit zu char. Stoffübergangszeit im Reaktor
m_{Kat}	Masse des Katalysators, kg
m	Masse der Suspensionsflüssigkeit, kg
m_{MeOH}	Masse des abgeschiedenen Methanols, g
n	natürliche Zahl
N	gesamter Stoffstrom
N_i	Stoffstrom der Komponente i
N_{O_2}	Stoffstrom chem. gebundenen Sauerstoffs
P	Druck
P_B	barometrischer Druck
P_i	Partialdruck der Komponente i
P_L	Druck nach Einstellung des Lösungsgleichgewichtes, MPa
P_0	Anfangsdruck bei $t = 0$
R	Reaktionsgeschwindigkeit, mol/h kg Kat
r	Zerfallsrate von Methanol, mol/h · kg _{Kat}
r_{div}	Reaktionsgeschwindigkeit, div. Einheiten
R_{CO}	CO-Verbrauchsrate, mol/h · kg _{Kat}
R_{MeOH}	Bildungsrate von Methanol, mol/h kg _{Kat}
R_g	allgemeine Gaskonstante, J/K mol bzw. kJ/K mol
R_{H_2}	H ₂ -Verbrauchsrate, mol/h · kg _{Kat}
R_{sp}	spezifische Reaktorleistung (Raum-Zeit-Ausbeute), mol/h · m ³ Reaktionsvolumen
s	Standardabweichung
T	Temperatur, K
t	Zeit, min
U	mittlere lineare Gasgeschwindigkeit
U_{sens}	Ausgangsspannungen des Drucksensors, mV
U_{lin}	mittlere lineare Gasgeschwindigkeit, cm/s
V	Volumen
V_g	Gasvolumen
V_l	Flüssigkeitsvolumen

$\dot{V}_G$	Volumenstrom, Nl/min
V_R	Reaktionsvolumen, m ³
x_i	Molanteil der Komponente i (Gasphase bzw. Flüssigphase)
x_{CO}	CO-Umsatz
x_{CO+H_2}	Synthesegasgesamtumsatz
$\epsilon_{i,L}$	empirischer Koeffizient
$\epsilon_{i,L}$	empirischer Koeffizient
$\epsilon_{i,L}$	empirischer Koeffizient
Δ	Differenz
Δ_i	Gleichgewichtsentfernung der Komponente i bezügl. Reaktion 1
δ	prozentuale Abweichung
ϕ_L	Flüssigkeitsgehalt
ν_i	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i
$\rho_L(T)$	temperaturabhängige Dichte des Suspensionsmittels, kg/dm ³ [= 0,8407 - 0,6186 · 10 ⁻³ (T - 273)]
σ	Standardabweichung
τ	Verweilzeit

Indices: unten

a	Standardbedingungen (STP)
d	Tageswert
eq	Gleichgewicht
exp	experimentell
i	Komponente i, natürliche Zahl
ist	Istwert
j	natürliche Zahl
Kat	Katalysator
L	Suspensionsflüssigkeit
mitt	Mittelwert
soll	Sollwert
(1) - (10)	Reaktionsnummer nach Tab. 2.3
o	Normalbedingungen

oben

- 0 Reaktoreingang
- 1 Reaktorausgang
- * nach Kaltabscheider, Lösungsgleichgewicht

12. LITERATURVERZEICHNIS

- / 1/ F. Asinger,
"Methanol - Chemie- und Energierohstoff. Die Mobilisation
der Kohle", 407 S, Springer-Verlag, Berlin, (1986)
- / 2/ W. Kotowski,
Kim. Ind. (in Englisch) 30, 705/712 (1981)
- / 3/ M. Kuczynski, M.H. Oyevaar, R.T. Pieters, K.R. Westerterp,
Chem. Eng. Sci. 8, 1887/1898 (1987)
- / 4/ D.M. Brown, M.I. Greene,
Vortrag AIChE Meeting, Philadelphia, Aug. 19/22 (1984),
"Catalyst Performance in Liquid Phase Methanol Synthesis"
- / 5/ L.M. Bonnell, R.F. Weimer,
Vortrag AIChE Annual Meeting, San Francisco, Nov. 25/30
(1984), "Slurry Reactor Design for Methanol Production"
- / 6/ D.M. Brown,
Inst. Chem. Engrs. Symp. Series No. 87 (1984), S. 699/708
- / 7/ G.B. Ferraris, G. Donati,
Ing. Chim. Ital. 7, 4, S. 53/64 (1971)
- / 8/ O. Schermuly,
Dissertation, TH Darmstadt, Fachbereich 7 Physikalische
Chemie und Chemische Technologie (1978)
- / 9/ A.A.C.M. Beenackers, G.H. Graaf, G.E.H. Joosten,
Proc. Int. Chem. React. Eng. Conf.
S. 45/71, April (1987)
- /10/ S. Lee, J.M. Berty, H.L. Greene, F. Szeifert,
Proc. 8th Annual EPRI Contractor's Conference on Coal
Liquefaction, Abschn. 24, S. 1/19, (1984)
- /11/ E. Fitzer, W. Fritz,
in "Technische Chemie", 2. Auflage, S. 140, Springer-Verlag
(1982)
- /12/ H.H. Kung,
The U.S. Dept. of Energy Pittsburgh Technol. Center, DOE/
PC/30239-T4, Final Report (1984)

- 13 S.C. Chinchon, P.J. Denny, D.G. Parker, G.D. Short, M.S. Spencer, K.C. Waugh and D.A. Whan
Chem. Soc. Div. Fuel Chem., 29, 5, S. 178/188 (1984)
- 14 V.D. Kutznetsov, F.S. Shub, M.I. Temkin,
Kinet. Katal., 23, 4, S. 932/935 (1982) (Engl. Übersetzung)
- 15 I. Dyckjaer,
Chemical Reactor Design and Technology, NATO ASI SERIES,
H.I. de Lasa, Hrsg., S. 795/819, London Ont. Canada (1986)
- 16 G. Liu, D. Willcox, M. Garland, H.H. Kung,
J. Catal., 96, S. 251/260 (1983)
- 17 B. Denise, R.P.A. Sneedon,
J. Mol. Catal., 17, S. 359/366 (1982)
- 18 D. Klier, V. Chatikavanij, R.G. Herman, G.W. Simmons,
J. Catal., 74, S. 343/360 (1982)
- 19 G.A. Vedage, R. Pitchai, R.G. Herman, K. Klier,
Proc. Sth. Int. Congr. Catal., Vol. II, S. 47 (1984)
- 20 R.G. Herman, K. Klier, G.W. Simmons, B.P. Finn, J.B. Bulko,
J. Catal., 56, 407 (1979)
- 21 H.H. Kung,
Catal. Rev. Sci. Eng., 22, 235 (1980)
- 22 R.M. Agny, C.G. Takoudis,
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 24, S. 50/55 (1985)
- 23 G. Natta,
Chim. Ind. (Milan), 35, 10, S. 705 (1953)
- 24 V.E. Leonov, M.M. Karabaev, E.N. Tsybina, G.S. Petrishcheva,
Kinet. Katal., 14, S. 970 (1973)
- 25 O. Schermuly, G. Luft,
Ger. Chem. Eng., 1, S. 222/225 (1978)
- 26 P. Villa, P. Forzatti, G. Buzzi-Ferraris, G. Garone,
I. Pasquon,
Ing. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 24, S. 12/19 (1985)
- 27 W. Seyfert, G. Luft,
Chem.-Ing.-Tech., 57, 5, S. 482/483 (1985)

- /28/ S. Peter, M. Weinert,
Ztschr. Phys. Chemie, Neue Folge, 5, S. 114/121 (1955)
- /29/ S. Ledakowicz, H. Nettelhoff, W.-D. Deckwer,
Ind. Eng. Chem. Fundam., 23, S. 510 (1984)
- /30/ A. Deimling, B.M. Karandikaar, Y.T. Shah,
Chem. Eng. J., 29, S. 127 (1984)
- /31/ R.S. Albal, Y.T. Shah, N.L. Carr, A.T. Bell,
Chem. Eng. Sci., 39, S. 905 (1984)
- /32/ S. Ledakowicz, L. Nowicki,
J. Chem. Eng. Data, 32, S. 166/168 (1987)
- /33/ H. Nettelhoff,
Dissertation, Universität Oldenburg, Fachbereich 9, Technische Chemie (1985)
- /34/ A. Löwe, J.C. Cantaro,
Chem.-Ing.-Tech., 58, 5, S. 439 (1986)
- /35/ M. Sherwin, D. Blum,
EPRI AF-1291, Project 317-2, Final Report, S. 4-8, Chem. Systems, Fairfield N.J., U.S.A., (1979)
- /36/ A. Behr,
Chem.-Ing.-Tech. 57, 11, S. 893 (1985)
- /37/ F.J. Bröcker, K.H. Gründler,
Vortragsveranstaltung, 3. Nov., Haus der Technik, Essen,
"Methanol: Chemierohstoff und Energieträger. Katalysatoren für die Methanolsynthese (S3-85) der BASF" (1983), zitiert in /38/
- /38/ F. Asinger,
in "Methanol - Chemie- und Energierohstoff: Die Mobilisation der Kohle", S. 82, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1986)
- /39/ S. Lee, J.M. Berty, H.L. Greene, S. Desirazu, M. Ko, V. Parameswaren, A. Sawant,
Proc. 8th. Ann. EPRI Contractor's Conf. on Coal Liquefaction, Kap. 15, S. 1/28 (1984)

- /40/ K. Yamashita, S. Naito, K. Tamaru,
J. Catal., 94, S. 353 (1985)
- /41/ J.C. Amphlett, M.J. Evans, R.F. Mann, R.D. Weir,
Can. J. Chem. Eng., 63, S. 605 (1985)
- /42/ V.J. Pour, J. Barton, A. Benda,
Coll. Czech. Chem. Comm., 40, 10, S. 2923 (1975)
- /43/ W.-D. Deckwer,
in "Reaktionstechnik in Blasensäulen", S. 357/385, Salle +
Sauerländer (1985)
- /44/ H. Kölbel, P. Ackermann,
Chem.-Ing.-Tech., 28, S. 281 (1956)
- /45/ H. Kölbel, M. Ralek,
Cat. Rev. Sci. Engng., 21, S. 225 (1980)
- /46/ W.-D. Deckwer, Y. Louisi, A. Zaidi, M. Ralek,
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 19, S. 699 (1980)
- /47/ W.-D. Deckwer, Y. Serpemen, M. Ralek, B. Schmidt,
Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 21, S. 231 (1982)
- /48/ Y. Louisi,
Dissertation, TU Berlin, Institut für Technische Chemie (1979)
- /49/ A. Zaidi,
Dissertation, TU Berlin, Institut für Technische Chemie (1979)
- /50/ S. Sanders,
Dissertation, Universität Oldenburg, Fachbereich 9 Chemie,
Technische Chemie (1985)
- /51/ R. Kokuun,
Dissertation, Universität Oldenburg, Fachbereich 9 Chemie,
Technische Chemie (1985)

A.1 ÄNDERUNG VON KATALYSATOR UND FLÜSSIGKEIT

Zusätzlich zu den Messungen der Serie A und B wurden noch 3 Serien (C, D1 und D2) mit einem kommerziellen Cu/Zn/Al/Mn-Methanolkatalysator durchgeführt. Durch Siebung des pulverförmigen Katalysators (Siebgröße 25 μm) wurde der Feinkornanteil herausgesiebt. Die elektronenmikroskopische Aufnahme einer Probe der Feinkornfraktion zeigte, daß neben Partikeln von ca. 30 μm maximaler Ausdehnung ein hoher Anteil wesentlich kleinerer Partikel von $\leq 10 \mu\text{m}$ vorlag.

A.1.1 Meßprogramm

Meßserie C (Katalysator Cu/Zn/Al/Mn, Öl BMT-15):

Für Serie C wurden 50 g Katalysator und 350 g eines schwefelarmen Paraffinöls (Öl BMT-15) eingesetzt. Zunächst wurde das Eingangsverhältnis $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ variiert, um dessen optimalen Wert bezüglich der Methanolausbeute bei gegebenem Volumenstrom zu ermitteln. Darauf wurde eine Variation der Temperatur vorgenommen und anschließend bei Variation von P_{H_2} , P_{CO} , P_{CO_2} isosystematisch gemessen. Wegen der Verdampfung des Öls konnte ein geplantes Meßprogramm (isosystematische Messungen auf verschiedenen Temperaturstufen) nicht vollständig durchgeführt werden. Das tatsächlich durchgeführte und verkürzte Meßprogramm ist in Tab. A.1 aufgeführt.

Meßserien D1 und D2 (Katalysator Cu/Zn/Al/Mn, Vestowax SH-105):

Serie D1 und D2 wurden jeweils mit 50 g Cu/Zn/Al/Mn-Katalysator und 350 g Vestowax SH-105 als Flüssigkeit durchgeführt. Auch hier konnten die geplanten Meßprogramme nicht vollständig durchgeführt werden, da die Katalysatoren in beiden Fällen inaktiv wurden. Der Grund hierzu dürfte bei einer zu hohen Temperatur (270 - 290°C) über einen Zeitraum von mehreren Stunden liegen. Das tatsächlich durchgeführte Meßprogramm der beiden Serien ist in Tab. A.2 angegeben.

Tab. A.1

Übersicht des Meßprogramms
Serie C:
50g Katalysator
Cu/Zn/Al/Mn,
350g /l BMT-15

Temperatur , °C 240
Eingangsverhältnis H₂/CO 3.0, 4.0, 2.0
Eingangsvolumenstrom , NI/min 7.3, 7.15, 7.96
Partialdrücke der , MPa N₂: 0.6 CO₂: 0.1
Zusatzgase

Temperatur , °C 220, 230, 240, 253, 260, 269
Gesamtdruck , MPa 5.0
Eingangsverhältnis H₂/CO 3.0
Partialdrücke der , MPa N₂: 0.6 CO₂: 0.1
Zusatzgase
Eingangsvolumenstrom , NI/min min.: 4.2 max.: 10.7

Temperatur , °C 240
PCH₃OH , MPa 0.2, 0.23, 0.26, 0.3, 0.38, 0.47, 0.56, 0.68, 0.75
PH₂ , MPa 0.8, 1.1, 1.5, 2.0, 2.45, 3.4
PCO , MPa 0.55, 0.96, 1.06, 1.5, 1.96, 2.4, 2.82
Partialdrücke der , MPa N₂: 0.6 CO₂: 0.14
Zusatzgase
Eingangsvolumenstrom , NI/min min.: 0.48 max.: 14.0 meist: 2 - 6
Gesamtdruck , MPa 2.65 - 5.0

Temperatur , °C 240
Gesamtdruck , MPa 2.1, 3.1, 4.1, 5.0, 6.0
Eingangsverhältnis H₂/CO 3.0
Eingangsvolumenstrom , NI/min min.: 3.0 max.: 8.4

Tab. A.2

Übersicht des Meßprogramms
der Serien D1 und D2:
50g Katalysator
Cu/Zn/Al/Mn,
350g Vestowax SH-105

Temperatur , °C 240, 253
PCO , MPa 0.58, 1.0, 1.48, 1.93, 2.40, 2.90
PH₂ , MPa 1.0, 1.52, 2.02, 2.52, 3.0, 3.55
PCH₃OH , MPa ca. 0.18
Partialdrücke der , MPa N₂: 0.6 CO₂: 0.1
Zusatzgase
Eingangsvolumenstrom , NI/min min.: 1.5 max.: 13.6

Temperatur , °C 222, 232, 240, 250, 260, 270
PH₂ , MPa 3.0
PCO , MPa 0.9
PCH₃OH , MPa 0.25
Partialdrücke der , MPa N₂: 0.6 CO₂: 0.15
Zusatzgase
Eingangsvolumenstrom , NI/min min.: 3.8 max.: 12.0
Gesamtdruck , MPa 5.0

Temperatur , °C 220, 230, 240, 253, 260, 269
Gesamtdruck , MPa 5.0
Eingangsverhältnis H₂/CO 3.0
Partialdrücke der , MPa N₂: 0.6 CO₂: 0.14
Zusatzgase
Eingangsvolumenstrom , NI/min min.: 4.2 max.: 10.7

A.1.2 Ergebnisse Serie C, Cu/Zn/Al/Mn-Katalysator, Paraffinöl BMT-15

Während der Messungen bei Serie C kondensierten flüssige Kohlenwasserstoffe im Abscheidersystem der Anlage, was sich bei Öffnen des Autoklaven nach Beendigung der Serie als Folge der Verdampfung des Paraffinöls erwies. Die Abnahme der Ölmenge während der Messungen hatte anfänglich nur geringen Einfluß auf die Katalysatoraktivität. Am fünften Versuchstag jedoch war die Aktivität des Katalysators gegenüber den Vortagen merklich gesunken. Nach sieben Tagen wurden die Messungen wegen weiter sinkender Aktivität abgebrochen. Die fortschreitende Verringerung und Eindickung der Suspension hatte zu ungenügender Rührwirkung und schließlich zum Haften eines Teils der eingesetzten Katalysatormenge an der Reaktorwandung geführt. Das Paraffinöl BMT-15 ist daher nur in einer Anlage einsetzbar, die eine Rückführung des verdampften Öls ermöglicht.

Obwohl wegen der Ölverdampfung die Serie C frühzeitig abgebrochen werden mußte, stellte sich heraus, daß P_{H_2} , P_{CO} und P_{CH_3OH} ähnlichen Einfluß auf die Methanolbildungsrate haben, wie zuvor schon für den Katalysator S3-85 (BASF) in Abschnitt 7.1 dargestellt wurde. Dasselbe gilt auch für die Wirkung von CO_2 auf die beiden verschiedenen Katalysatoren, wie Abb. A.1 im Vergleich zu Abb. 7.8 zeigt.

Wegen der Ölverdampfung sind die erhaltenen Daten nicht für eine kinetische Auswertung verwertbar. Es konnten nur wenige Daten aufgenommen werden, die zudem noch durch die Ölverdampfung verfälscht sind. Um trotzdem eine Aussage über die Anwendbarkeit der an Serie B aufgestellten kinetischen Gleichung (8.19) zu treffen, wurde der Quotient aus den gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten (R_{exp}) und den über Gl. (8.19) berechneten (R_{calc}) gebildet. Die Quotienten mußten bei treffender Beschreibung der Meßwerte durch den kinetischen Ansatz nach Gl. (8.19) den Wert eins ergeben, wobei wegen der experimentell gewonnenen Daten eine Streuung von 10 - 15 % um eins herum akzeptabel ist. Für den Fall, daß die errechneten Quotienten systematisch um einen voneins verschiedenen Wert streuen, trifft die Kinetik nach Gl. (8.19) ebenfalls zu. Die Abweichung des aktuellen Quotienten von eins kann dann durch einen zusätzlichen Faktor in Gl. (8.19), der individuelle Unterschiede der Aktivität berücksichtigt, erfaßt werden.

Eine Auftragung des Quotienten $R_{\text{exp}}/R_{\text{calc}}$ gegen die Versuchsdauer in Abb. A.2 zeigt mit Ausnahme des 2. und 3. Versuchstages dicht beieinanderliegende Werte. Am 2. und 3. Versuchstag wurde die Temperatur variiert, an allen anderen Tagen wurde der Einfluß der Partialdrücke der einzelnen Komponenten gemessen. Abb. A.2 enthält die bei P_{CO_2} -Variation entstandenen Daten nicht, da P_{CO_2} nicht im kinetischen Modell nach Gl. (8.19) vorkommt. CO_2 wird durchgängig als nichtreaktiv betrachtet. Die Abbildung läßt sich so interpretieren, daß Gl. (8.19) den Einfluß der Partialdrücke für die Meßwerte der Serie C beschreibt, nicht jedoch den Temperatureinfluß. Der Aktivitätsabfall, sichtbar durch die mit der Zeit immer kleiner werdenden Quotienten, wird auf die Ölverdampfung zurückgeführt.

A.1.3 Serie D1 und D2, Cu/Zn/Al/Mn-Katalysator, Vestowax SH-105

Für die Serien D1 und D2 wurde Vestowax SH-105 als Suspensionsflüssigkeit eingesetzt. Der Katalysator wurde durch Überhitzung bei beiden Serien früh inaktiv. Die Überhitzung kam bei Serie D1 während der Messungen zur Temperaturabhängigkeit, bei Serie D2 durch einen Defekt der Rühreinrichtung zustande. Obwohl der Katalysator durch die Al/Mn-Dotierung nach Angaben des Herstellers temperaturstabiler ist als andere Cu/Zn-Katalysatoren, scheint eine Temperatur von 543 K (ca. 270°C) und höher schädlich zu sein.

Bei Serie D1 erstreckten sich die Messungen über 5 Versuchstage. Am 1. und 2. Versuchstag wurde bei $T = 513,2 \text{ K}$ (240°C), am 3. Versuchstag P_{H_2} und am 4. und 5. Versuchstag die Temperatur variiert. Serie D2 wurde bei $T = 526,2 \text{ K}$ (253°C) und mit Variation von P_{H_2} und P_{CO} gefahren. Die Ergebnisse sind, wie zuvor bei Serie C, als Quotienten von $R_{\text{exp}}/R_{\text{calc}}$ [R_{calc} nach Gl.(8.19)] gegen die Versuchsdauer in Abb. A.3 (Serie D₁) und in Abb. A.4 (Serie D₂) aufgetragen. Es zeigen sich in beiden Abbildungen für jeden Versuchstag eng beieinanderliegende Datenpunkte, die sich um eine Parallele zur Zeitachse verteilen. Davon sind jedoch die, bei Variation der Temperatur erstellten, Ergebnisse des 4. und 5. Versuchstages bei Serie D₁ ausgenommen (Abb. A.3).

Die auf der Parallelen zur Zeitachse liegenden Datenpunkte veranschaulichen die prinzipielle Anwendbarkeit der Gl. (8.19) zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Variation von P_{H_2} und P_{CO} . Der Schnittpunkt der Parallelen zur Zeitachse mit der Ordinate liegt bei den Abbildungen A.3 und A.4 zwischen 0,7 und 0,8. Dies bedeutet, daß die Aktivität des Katalysators bei den Serien D_1 und D_2 ca. 70 - 80 % der Aktivität des Katalysators S3-85 bei Serie B entspricht. Die Abdrift der Daten bei Temperaturvariation in Abb. A.4 (Serie D_1 , 4. und 5. Versuchstag) bedeutet, wie zuvor bei Serie C, daß die Temperaturabhängigkeit der Methanolbildungsrate bei dem Cu/Zn/Al/Mn-Katalysator durch Gl. (8.19) nicht beschrieben werden kann. Für eine gesonderte kinetische Analyse der Daten aus Serie C, D_1 und D_2 ist das vorhandene Datenmaterial nicht ausreichend.

Die Ergebnisse der Serien C, D_1 und D_2 zeigen, daß sich die Methanolbildung am Cu/Zn/Al/Mn-Katalysator mit Einschränkung der Temperaturabhängigkeit über die am Katalysator S3-85 der BASF ermittelte Kinetik beschreiben läßt. Bezüglich der Aktivierungsenergien der Hin- und Rückreaktion am Cu/Zn/Al/Mn-Katalysator scheint eine Modifizierung der Gleichung (8.19) erforderlich zu sein. Für einen generellen Vergleich der Katalysatoren und den Effekt der Flüssigkeiten wäre umfangreicheres Datenmaterial nötig. Aus der Tendenz läßt sich aber erkennen, daß die Aktivität des Cu/Zn/Al/Mn-Katalysators verglichen mit der des S3-85 20 - 30 % geringer ist. Der Einfluß der Flüssigkeit ist, abgesehen von den Schwierigkeiten durch die Ölverdampfung, nicht signifikant.

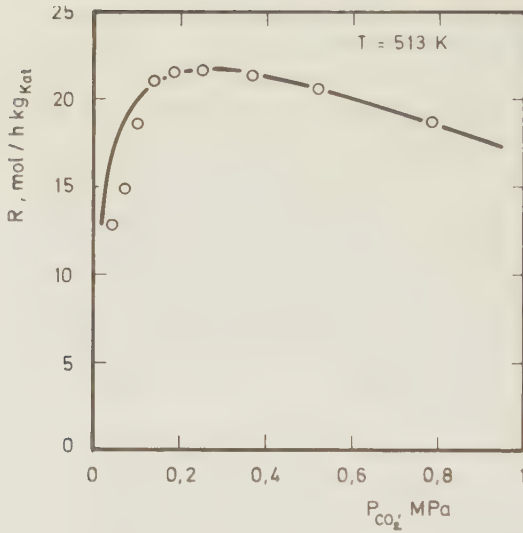


Abb. A.1 Einfluß von P_{CO_2} auf die Katalysatoraktivität (Cu/Zn/Al/Mn-Katalysator)

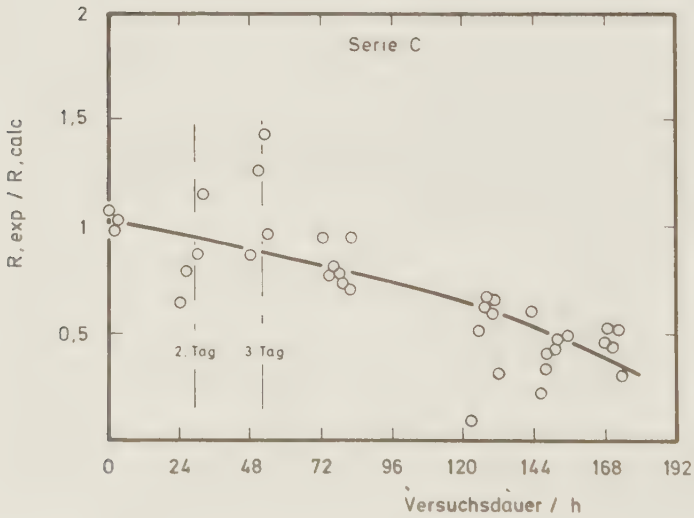


Abb. A.2 Datenbeschreibung der Meßserie C über Gl. (8.19) (Cu/Zn/Al/Mn-Katalysator, Paraffinöl BMT-15)

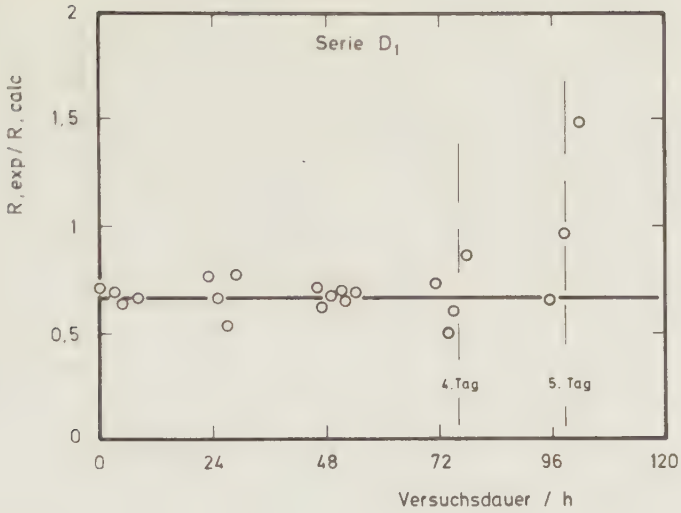


Abb. A.3 Datenbeschreibung der Meßserie D₁ über Gl. (8.19)
(Cu/Zn/Al/Mn-Katalysator, Vestowax SH-105)

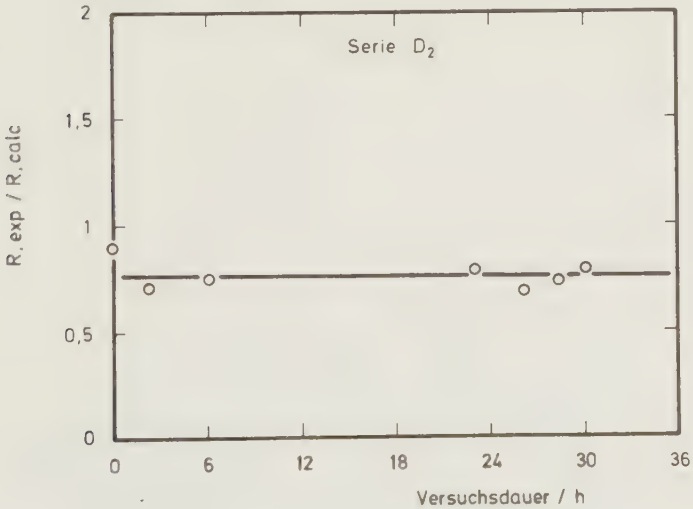


Abb. A.4 Datenbeschreibung der Meßserie D₂ über Gl. (8.19)
(Cu/Zn/Al/Mn-Katalysator, Vestowax SH-105)

A.2 ANALYTIK

Die Analysen dienten zur Bestimmung der Zusammensetzung des Eingangsgases und des Ausgangsgases vor und nach dem Kaltabscheider, sowie der Zusammensetzung der kondensierten Flüssigkeit. Bei den Gasen wurde der H_2 -, CO -, N_2 -, CH_3OH -, CO_2 - und H_2O -Gehalt quantitativ bestimmt. Das Abgas enthielt darüber hinaus noch Kohlenwasserstoffe und Spuren von höheren Alkoholen (bis C_4), die anfangs quantitativ bestimmt wurden. Hierzu diente ein Eichgasgemisch aus CH_4 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_4H_8 . Der Gehalt an Kohlenwasserstoffen im Abgas war jedoch so gering (ca. 0,5 % insgesamt), daß sich der Aufwand der quantitativen Bestimmung nicht lohnte. Die Flüssigkeitsproben wurden chargenweise auf ihren H_2O - und CH_3OH -Gehalt untersucht. Auch dort kamen Spuren von Nebenprodukten, vorwiegend C_2H_5OH , aber auch höhere Alkohole bis C_4 vor, deren quantitative Bestimmung nach den Vorversuchen ebenfalls eingestellt wurde.

Die CO - und CO_2 -Anteile im Eingangsgas und im Abgas nach dem Kaltabscheider wurden über IR-Analysatoren (Unor 6N, Fa. Maihak) bestimmt. Vor dem Versuchslauf wurde ein Teilstrom des Eingangsgases zur Analyse geleitet. Während des Versuchslaufes dienten die IR-Analysatoren zur kontinuierlichen Überwachung der Abgaskonzentrationen. Hierzu wurde ein Teilstrom über Silikagel getrocknet und den Analysegeräten zugeführt.

Die Analyse der Gase auf H_2 , N_2 und CO erfolgte gaschromatographisch mit einem Gerät, daß nach dem Janak-Prinzip arbeitete (Gerät: RM 792, Fa. Robert Müller). Der Probeneinlaß und die Trennung des Gasgemisches in der Trennsäule erfolgten wie bei konventionellen Gaschromatographen.

Eine Besonderheit stellten der Absorptionsdetektor und das Registriergerät dar: CO_2 diente als Trägergas und wird im Detektor im Gegenstrom in Kalilauge absorbiert. Die eluierten Gasfraktionen der Probe wurden, sofern sie nicht in wässriger Kalilauge absorbierbar waren, von einer Kolbenpumpe abgesaugt. Diese wurde über einen Flüssigkeitskontakt gesteuert. Das Registriergerät schrieb den Weg des Pumpenkolbens mit und lieferte so den zeit-

lichen Verlauf der eluierten Gasmenge. Aufgrund dieses Prinzips entstanden Integralchromatogramme, die unmittelbar ausgewertet werden konnten. Es wurden nur Gase detektiert, die in wässriger Kalilauge schwer löslich und bei atmosphärischem Druck nicht kondensierbar waren. Die Trennung lief bei folgenden Betriebsparametern ab:

Trennsäule (Glas): Aktivkohle, $L = 3,9$ m, i.D. = 6 mm (H_2, N_2, CO)
Trärgas: 30 ml/min CO_2 (4.6)
Dosiervolumen: 2 ml
Analysendauer: 12 min bis CO

Die Auswertung der Längen l_i der Integralchromatogramme zur Bestimmung von Verhältnissen H_2/CO , von Umsätzen und des Verbrauchsverhältnisses H_2/CO ist in Abschnitt 6.6 beschrieben.

Die Analyse organischer Produkte im Abgas vor und nach dem Kaltabscheider diente vorwiegend der Bestimmung des CH_3OH -Gehaltes und erfolgte mit einem Gaschromatographen mit FI-Detektor (GC-Mini-3, Fa. Shimadzu). Die Analyse wurde bei folgenden Betriebsparametern durchgeführt:

Trennsäule (Glas): Porapak T, $L = 2$ m, i.D. = 3 mm
Trärgas: 53 ml/min N_2 (4.6)
FID-Versorgung: 50 ml/min H_2 (5.0)
360 ml/min Luft (KW-frei)
Dosiervolumen: 0,2 ml
Temperatur: 150°C (Säule), $T = 165^\circ C$
Analysendauer: 7 min bis C_2H_5OH

Die Chromatogramme wurden mit einem Integrator (System CR-3A, Fa. Shimadzu) aufgezeichnet und quantitativ unter Verwendung eines externen Standards ausgewertet. Die Eichung erfolgte zweimal täglich. Hierzu diente eine Sättiger-Übersättiger-Apparatur für Methanol. Sie wurde mit N_2 als Trärgas betrieben und lieferte einen Gasstrom mit einem Methanolgehalt, der dem Dampfdruck von Methanol bei $0^\circ C$ entsprach. Der Dampfdruck wurde über die Antoine-Gleichung berechnet. Die Analyse der Flüssigproben mit FID auf organische Nebenprodukte wurde nach Vorversuchen wegen des sehr geringen Gehaltes an Nebenprodukten und langer Analy-

sendauer eingestellt. Die Nebenprodukte konnten ebenfalls bei den oben genannten Bedingungen detektiert werden. Die Analysendauer bis n-Butanol betrug 25 min.

Zur Bestimmung des H_2O -Gehaltes im Abgas und im Flüssigprodukt kam ein Gaschromatograph mit WL-Detektor (GC-3BT, Fa. Shimadzu) zum Einsatz. Die Betriebsparameter waren wie folgt:

Trennsäule (Stahl):	Porapak Q, L = 3 m, i.D. = 1,7 mm
Trägergas:	50 ml/min He (4.6)
Dosiertvolumen:	2 ml (Gas)
Temperatur:	150°C
Analysendauer:	9 min bis CH_3OH

Die Chromatogramme wurden mit einem x/t-Schreiber aufgenommen und mit Hilfe eines Integrators (Autolab System I, Fa. Spectra Physics) ausgewertet. Bei der Analyse der Gasphase zeigten sich unaufgetrennte Peaks der Permanentgase (H_2 , CO, N_2 , CO_2) und Peaks für H_2O und CH_3OH . Zur Umrechnung der Flächenverhältnisse von H_2O zu CH_3OH in den H_2O -Gehalt dienten relative Eichfaktoren und das Ergebnis der CH_3OH -Analyse mit FID des Gases vor dem Kaltabscheider. Die Eichfaktoren wurden durch die Analyse von flüssigen Testgemischen aus CH_3OH und H_2O ermittelt.

Die Dosierung bei der Analyse der Flüssigkeit wurde mit einer Mikroliterspritze vorgenommen, wobei die Auswertung weitgehend unabhängig von der eindosierten Menge war. Sie wurde über die Eichfaktoren bei der Annahme, daß 100 % der Probe detektierbar waren, durchgeführt. Durch die Vernachlässigung der höheren Alkohole entstand ein Fehler, der jedoch wegen ihrer geringen Konzentration vernachlässigbar war.

A.3 ZUSAMMENSTELLUNG DER KINETISCHEN KONSTANTEN

Autor	Original	Neuanpassung
<u>Natta, 1953</u> /23/	$R_g = 1,987 \frac{\text{Cal}}{\text{mol}^\circ \text{K}}$ $[R] = \frac{\text{mol}}{\text{g} \cdot \text{h}}$ $[P] = \text{atm}$	$[P] = \text{bar}$ $[R] = \frac{\text{mol}}{\text{h} \cdot \text{kg}}$
A	$17,096 \cdot \exp\left(\frac{-2385}{R_g T}\right)$	$98,44 \cdot \exp\left(\frac{1993}{T}\right)$
B	$3,542 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(\frac{-7632}{R_g T}\right)$	$0,0195 \cdot \exp\left(\frac{948}{T}\right)$
C	$1,095 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{15416}{R_g T}\right)$	$4,414 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{2912}{T}\right)$
D	$0,0988 \cdot \exp\left(\frac{-459,7}{R_g T}\right)$	$4,60 \cdot 10^{-13} \cdot \exp\left(\frac{12414}{T}\right)$
<u>Leonov et al.,</u> 1973 /24/	$R_g = 1,987 \frac{\text{Cal}}{\text{mol}^\circ \text{K}}$ $[R] = \frac{\text{mol}}{\text{g} \cdot \text{h}}$ $[P] = \text{atm}$	
A	$1,5 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(\frac{-27716}{R_g T}\right)$	$258,5 \cdot \exp\left(\frac{-3181}{T}\right)$
<u>Schermuly, Luft,</u> 1978 /23/	$[P] = \text{atm}$ $[R] = \frac{\text{mol}}{\text{g} \cdot \text{h}}$	
A	$6,33 \cdot 10^{-14} \cdot \exp\left(\frac{-15432}{R_g T}\right)$	$3,127 \cdot 10^{-8} \cdot \exp\left(\frac{8130}{T}\right)$
B	$2,28 \cdot 10^{-9} \cdot \exp\left(\frac{4733}{R_g T}\right)$	$0,0523 \cdot \exp\left(\frac{1012}{T}\right)$
C	$2,12 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{7818}{R_g T}\right)$	$0,016 \cdot \exp\left(\frac{1708}{T}\right)$
D	$8,14 \cdot \exp\left(\frac{-467,1}{R_g T}\right)$	$0,013 \cdot \exp\left(\frac{1549}{T}\right)$
E	$2,63 \cdot \exp\left(\frac{13952}{R_g T}\right)$	$5,54 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{5440}{T}\right)$

Fortsetzung A.3

Autor	Original	Neuanpassung
<u>Klier et al.</u> , 1982 /18/	$[P] = \text{atm}$ $[R] = \frac{\text{mol}}{\text{g} \cdot \text{h}}$	$[P] = \text{bar}$ $[R] = \frac{\text{mol}}{\text{h} \cdot \text{kg}}$
A_1	$4,402 \cdot 10^3 \cdot \exp(\frac{-4148}{T})$	nicht durchgeführt
A_2	$1,18 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(\frac{5880}{T})$	
A_3	$5,70 \cdot 10^{-8} \cdot \exp(\frac{9568}{T})$	
A_4	$1,344 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(\frac{15450}{T})$	
A_5	$1,144 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(\frac{5953}{T})$	
A_6	$18,14 \cdot \exp(\frac{-5644}{T})$	
<u>Lee et al.</u> , 1983 /39/	$[R_g] = 1,9863 \frac{\text{Cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ $[C] = \frac{\text{mol}}{T_{\text{solvent}}}$ $[R] = \frac{\text{mol}}{\text{h} \cdot \text{kg}}$	
A	$1,4092 \cdot 10^5 \cdot \exp(\frac{-14880}{RT})$	$75,15 \cdot \exp(\frac{-2090}{T})$
<u>Villa et al.</u> , 1984 /26/	$[P] = \text{atm}$ $[R] = \frac{\text{mol}}{\text{g} \cdot \text{min}}$	
A_1	$\exp[3,49 + 4883(\frac{1}{T} - \frac{1}{506})]$	$5,19 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(\frac{3052}{T})$
A_2	$\exp[2,53 - 39060(\frac{1}{T} - \frac{1}{506})]$	$58,04 \cdot \exp(\frac{-3162}{T})$
A_3	$\exp[3,70 + 15948(\frac{1}{T} - \frac{1}{506})]$	$2,95 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(\frac{6155}{T})$
A_4	$\exp[1,54 + 8229(\frac{1}{T} - \frac{1}{506})]$	$6,35 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(\frac{1507}{T})$

Fortsetzung A.3

Autor	Original	Neuanpassung
<u>Seyfert, Luft,</u> 1985 /27/	$[P] = \text{bar}$ $[R] = \frac{\text{kmol}}{\text{kg} \cdot \text{h}}$	$[P] = \text{bar}$ $[R] = \frac{\text{mol}}{\text{h} \cdot \text{kg}}$
A_1	$0,166 \cdot \exp\left(\frac{33100}{R_g T}\right)$	$0,0503 \cdot \exp\left(\frac{2170}{T}\right)$
A_2	$2,16 \cdot 10^{-14} \cdot \exp\left(\frac{148000}{R_g T}\right)$	$5,71 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(\frac{3937}{T}\right)$
A_3	$2,1 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(\frac{51400}{R_g T}\right)$	$0,0231 \cdot \exp\left(\frac{1278}{T}\right)$
A_4	$1,25 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(\frac{-45300}{R_g T}\right)$	$2,74 \cdot 10^{-8} \cdot \exp\left(\frac{7021}{T}\right)$
A_5	$1,82 \cdot 10^8 \cdot \exp\left(\frac{-98000}{R_g T}\right)$	$8,19 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(\frac{341}{T}\right)$
A_6	$1,83 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(\frac{60400}{R_g T}\right)$	$0,013 \cdot \exp\left(\frac{1352}{T}\right)$
<u>Beenackers et al.,</u> 1987 /9/	$[f] = \text{bar}$ $[R_g] = 8,3143 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ $[R] = \frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{s}}$	nicht durchgeführt
A_1	$2,69 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(\frac{-109900}{RT}\right)$	
A_2	$7,99 \cdot \exp\left(\frac{58100}{RT}\right)$	
A_3	$1,02 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(\frac{67400}{RT}\right)$	
A_4	$4,13 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(\frac{104500}{RT}\right)$	
A_5	$436 \cdot \exp\left(\frac{-65200}{RT}\right)$	

Berechnungsformeln für die Gleichgewichtskonstanten, Drücke in Bar:

Klier et al. /18/

Reaktion (1):

$$K_{a,(1)} = 3,27 \cdot 10^{-13} \cdot \exp\left(\frac{11678}{T}\right)$$

$$K_{Y,(1)} = 1 - A_1 \cdot P$$

$$A_1 = 1,95 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{1703}{T}\right)$$

$$K_a = K_p \cdot K_Y$$

Reaktion (10):

$$K_{a,(10)} = 3,826 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(\frac{6851}{T}\right)$$

$$K_{Y,(10)} = (1 - A_1 \cdot P)(1 - A_2 \cdot P)$$

$$A_2 = 4,24 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{1107}{T}\right)$$

Beenackers et al. /9/

Reaktion (1):

$$\log K_{p,(1)}^0 = \frac{5139}{T} - 12,621$$

Reaktion (9):

$$\log K_{p,(9)} = \frac{-2073}{T} + 2,029$$

A4. DATENTABELLEN ZU DEN MESSSERIEN A, B, C, D1, D2

DATENTABELLE SERIE A (0.05 kg Cu Zn-KATALYSATOR S3-85 (BASF), 0.35 kg VESTOWAX SH-105) :

Lauf	T	Druck		Partialdrücke, MPa				Vol.-Strom		Verhältnis		Δ CH ₃ OH	R,exp mol/ (h,kg)
	°C	MPa	H ₂	CO	N ₂	CO ₂	CH ₃ OH	o NI/min *	(H ₂ /CO) _o	(H ₂ /CO) _o			
--- Aktivitätstest ---													
01	216.0	3.31	1.580	0.831	0.596	0.077	0.193	2.20	1.85	1.92	0.879	5.87	
02	216.0	3.20	1.523	0.800	0.563	0.093	0.216	2.12	1.81	1.96	0.848	6.66	
03	216.0	3.27	1.529	0.799	0.582	0.130	0.209	2.15	1.84	1.96	0.854	6.43	
--- Variation von I = (H ₂ /CO) _o , P und Vol.-Strom(o) auf verschiedenen Temperaturstufen ---													
1	216.0	3.10	1.535	0.740	0.552	0.068	0.180	2.14	1.84	2.11	0.865	5.81	
2	216.0	3.13	1.639	0.607	0.583	0.082	0.197	1.80	1.54	2.63	0.842	5.31	
3	216.0	4.46	2.831	0.669	0.618	0.072	0.241	4.21	3.56	3.66	0.941	10.41	
4	216.0	4.47	1.407	1.969	0.586	0.131	0.308	2.53	2.10	0.89	0.897	7.94	
5	216.0	2.47	1.150	0.590	0.512	0.080	0.129	1.62	1.40	1.97	0.784	3.97	
6	215.2	4.47	2.903	0.697	0.610	0.071	0.142	6.98	6.58	3.71	0.970	11.14	
7	220.5	4.53	2.935	0.698	0.619	0.072	0.172	6.82	6.43	3.78	0.954	13.03	
8	220.5	4.98	2.964	0.878	0.604	0.104	0.448	3.64	2.92	2.87	0.906	14.64	
9	220.5	3.00	1.700	0.499	0.559	0.083	0.183	2.53	2.12	3.04	0.794	6.96	
10	220.5	3.01	1.839	0.356	0.572	0.077	0.160	2.60	2.31	4.00	0.785	6.61	
11	220.0	3.01	1.704	0.536	0.590	0.072	0.172	2.51	2.12	2.87	0.825	6.39	
12	222.0	2.97	1.650	0.516	0.582	0.078	0.156	2.43	2.13	2.92	0.806	6.00	
13	222.3	5.00	2.773	0.968	0.613	0.107	0.670	2.41	1.88	2.47	0.841	14.40	
14	222.3	5.23	2.051	2.010	0.603	0.094	0.562	2.55	1.96	1.21	0.882	11.79	
15	222.3	5.07	3.535	0.453	0.614	0.078	0.461	2.98	2.44	4.82	0.856	12.24	
16	225.9	3.00	1.621	0.610	0.566	0.076	0.180	1.77	1.49	2.47	0.763	4.78	
17	225.9	5.05	3.086	0.901	0.615	0.093	0.412	3.80	3.19	3.00	0.899	14.24	
18	225.9	4.30	2.358	0.693	0.850	0.091	0.370	2.56	1.99	2.92	0.798	9.37	
19	225.9	4.27	1.976	1.227	0.596	0.096	0.452	2.15	1.72	1.74	0.801	10.20	
20	225.9	2.70	1.215	0.636	0.630	0.087	0.153	1.59	1.41	1.91	0.657	4.27	
21	225.9	3.00	1.555	0.585	0.567	0.085	0.215	1.67	1.42	2.39	0.681	5.52	
22	230.5	3.04	1.587	0.586	0.574	0.091	0.216	1.65	1.44	2.40	0.617	5.54	
23	230.5	3.00	1.569	0.572	0.559	0.088	0.224	1.69	1.40	2.47	0.583	5.67	
24	230.5	5.05	3.087	0.802	0.559	0.101	0.530	3.95	3.02	3.16	0.819	17.66	
25	230.5	5.17	3.457	0.539	0.560	0.085	0.594	3.59	2.57	4.14	0.759	16.55	
26	230.5	3.82	1.931	0.689	0.617	0.048	0.650	0.57	0.35	2.30	0.338	3.53	
27	230.5	4.09	1.816	0.743	0.600	0.230	0.703	0.53	0.33	2.25	0.249	3.48	
28	230.5	2.99	1.297	0.880	0.583	0.080	0.161	3.85	3.45	1.51	0.715	9.93	
29	230.5	2.20	0.952	0.485	0.614	0.081	0.064	3.88	3.65	2.02	0.619	5.64	
30	230.5	4.99	2.087	1.806	0.641	0.092	0.385	5.86	4.80	1.27	0.872	20.14	
31	230.5	3.01	1.151	1.045	0.582	0.087	0.148	3.85	3.65	1.24	0.721	9.49	
32	230.5	3.03	1.568	0.627	0.539	0.083	0.240	1.78	1.39	2.40	0.594	5.94	
33	234.8	3.03	1.543	0.620	0.558	0.086	0.241	1.73	1.41	2.35	0.479	6.06	
34	234.8	3.00	1.527	0.611	0.551	0.094	0.234	1.55	1.40	2.48	0.475	5.91	
35	234.8	4.26	1.934	1.169	0.589	0.101	0.586	2.56	1.76	1.69	0.573	13.50	
36	234.8	3.20	0.967	1.298	0.711	0.083	0.140	3.64	3.25	0.86	0.632	7.52	
37	235.9	3.03	1.870	0.358	0.557	0.077	0.174	2.17	1.93	4.25	0.533	5.93	
38	235.9	5.01	2.532	1.152	0.586	0.121	0.761	2.84	2.02	2.08	0.654	17.42	
39	236.8	4.98	3.241	0.798	0.552	0.086	0.374	5.88	5.22	3.45	0.844	21.10	
40	236.8	5.02	1.976	1.978	0.603	0.094	0.391	5.35	4.30	1.10	0.823	18.15	
41	236.8	3.13	1.586	0.614	0.614	0.085	0.266	1.69	1.39	2.40	0.397	6.40	
42	236.0	2.65	1.612	0.443	0.327	0.028	0.297	0.32	0.32	2.60	0.130	1.95	

DATENTABELLE SERIE A :
(Fortsetzung)

Lauf	T	Druck	Partialdrücke, MPa					Vol.-Strom	Verhältnis		Δ CH3OH	R _{exp} mol/ (h,kg)
	°C	MPa	H2	CO	N2	CO2	CH3OH	o NI/min *	(H2/CO)o			
--- Variation von I = (H2/CO)o, P und Vol.-Strom(o) auf verschiedenen Temperaturstufen ---												
43	240.2	3.08	1.573	0.605	0.594	0.068	0.255	1.68	1.39	2.40	0.306	6.25
44	241.6	5.00	3.258	0.707	0.558	0.089	0.435	5.89	5.05	3.59	0.749	23.93
45	241.6	4.99	1.930	2.074	0.575	0.110	0.429	4.76	4.25	1.12	0.759	19.58
46	241.6	4.03	2.405	0.714	0.575	0.075	0.271	5.32	4.71	3.05	0.715	17.05
47	242.0	4.00	1.715	1.426	0.577	0.071	0.218	6.01	4.81	1.29	0.770	14.02
48	242.0	4.00	2.058	0.998	0.600	0.094	0.300	4.73	3.56	2.05	0.686	14.41
49	242.0	3.07	1.641	0.596	0.528	0.096	0.236	1.65	1.48	2.54	0.350	6.15
50	247.3	3.02	1.570	0.586	0.562	0.094	0.219	1.59	1.37	2.53	0.154	5.38
51	247.3	5.00	3.186	0.738	0.583	0.092	0.441	5.87	4.89	3.44	0.671	23.64
52	247.3	3.98	1.948	1.047	0.618	0.080	0.302	3.81	3.49	2.02	0.576	14.41
53	247.3	5.01	3.054	0.784	0.733	0.085	0.396	6.15	5.47	3.23	0.698	23.52
54	247.3	4.69	1.798	1.862	0.596	0.112	0.382	4.94	4.10	1.17	0.645	18.15
55	247.3	4.04	2.363	0.734	0.623	0.083	0.245	5.65	4.92	2.90	0.667	15.90
56	247.3	3.11	1.613	0.598	0.592	0.103	0.218	1.64	1.40	2.42	0.219	5.27
57	254.5	3.00	1.604	0.599	0.569	0.091	0.134	3.24	3.00	2.54	0.337	7.13
58	254.5	5.01	2.975	0.857	0.778	0.086	0.346	6.46	5.72	3.01	0.653	21.23
59	254.5	4.98	1.925	1.964	0.631	0.102	0.391	5.02	4.29	1.13	0.591	18.24
60	254.5	3.99	2.068	0.999	0.589	0.091	0.259	4.17	3.62	2.07	0.538	12.57
61	254.5	3.98	2.294	0.743	0.627	0.073	0.209	5.43	5.00	2.88	0.593	14.02
62	254.5	3.02	1.612	0.621	0.578	0.084	0.152	3.31	2.95	2.46	0.282	7.88

DATENTABELLE SERIE B (0.05 kg Cu/Zn-KATALYSATOR S3-85 (BASF), 0.35 kg VESTOMAX SH-105) :

ISOSYSTATISCHE MESSWEISE

Lauf	T	Druck	Partialdrücke, MPa					Vol.-Strom	Verhältnis		CH3OH	R _{exp} mol/ (h,kg)
	°C	MPa	H2	CO	N2	CO2	CH3OH	o NI/min *	(H2/CO)o			
--- Variation: PCH3OH ---												
1	217.0	3.38	1.519	0.974	0.602	0.100	0.200	3.48	3.07	1.63	0.878	10.39
2	217.0	3.67	1.599	1.046	0.583	0.109	0.389	2.07	1.66	1.62	0.801	10.44
3	217.0	3.79	1.658	1.010	0.535	0.094	0.473	1.40	1.03	1.74	0.767	7.90
4	217.0	3.34	1.522	0.959	0.649	0.094	0.118	5.55	5.30	1.60	0.928	9.92
--- Variation: PH2 ---												
5	217.0	3.41	1.597	0.874	0.633	0.115	0.206	3.55	3.38	1.60	0.873	11.00
6	217.0	2.91	1.005	1.029	0.576	0.097	0.209	1.86	1.70	1.07	0.724	6.65
7	217.0	4.15	2.221	1.010	0.637	0.097	0.187	6.64	6.26	2.27	0.949	15.03
8	217.0	4.93	2.961	1.067	0.642	0.094	0.165	10.30	9.77	2.77	0.976	17.43

DATENTABELLE SERIE B (ISOSYSTATISCHE MESSWEISE) :

(Fortsetzung)

Lauf	T	Druck		Partialdrücke, MPa					Vol.-Strom	Verhältnis		Δ_{CH3OH}	R _{exp} mol/ (h,kg)
	°C	MPa	H2	CO	N2	CO2	CH3OH	o NL/min *	(H2/CO)o				
--- Variation: PCO2 ---													
9	217.0	3.44	1.546	0.992	0.605	0.103	0.214	3.58	3.20	1.61	0.877	10.67	
10	217.0	3.34	1.549	1.002	0.583	0.020	0.190	2.39	2.24	1.54	0.892	6.85	
11	217.0	3.36	1.535	0.986	0.585	0.037	0.213	2.42	2.22	1.61	0.874	7.63	
12	217.0	3.33	1.490	0.993	0.588	0.059	0.213	3.12	2.82	1.72	0.868	9.74	
13	217.0	3.48	1.553	0.991	0.606	0.145	0.205	4.02	3.67	1.59	0.882	11.64	
14	217.0	3.51	1.520	0.996	0.614	0.192	0.202	4.12	3.72	1.61	0.880	11.49	
15	217.0	3.61	1.523	0.993	0.616	0.290	0.196	4.37	3.83	1.59	0.884	11.15	
16	217.0	4.03	1.605	1.044	0.611	0.601	0.162	4.71	4.24	1.59	0.917	9.14	
17	217.0	4.29	1.564	1.037	0.573	0.944	0.166	3.59	3.53	1.58	0.910	7.32	
--- Variation: PCO ---													
18	217.0	3.36	1.467	0.969	0.606	0.099	0.222	3.48	3.15	1.61	0.854	11.31	
19	217.0	4.16	1.532	1.701	0.623	0.100	0.204	5.67	5.26	1.02	0.930	13.81	
20	217.0	4.88	1.571	2.357	0.662	0.102	0.184	8.14	7.50	0.74	0.957	15.10	
21	217.0	3.16	1.501	0.784	0.595	0.095	0.217	2.94	2.64	1.91	0.832	9.79	
--- Variation: PCH3OH ---													
22	217.0	3.82	1.736	1.107	0.347	0.095	0.537	1.36	0.96	1.69	0.779	7.91	
23	217.0	3.76	1.710	0.968	0.358	0.089	0.674	0.71	0.42	1.62	0.674	4.57	
--- Variation: PH2 ---													
24	225.9	3.38	1.495	1.020	0.604	0.109	0.184	4.06	3.62	1.52	0.830	10.50	
25	225.9	2.90	1.142	0.800	0.688	0.103	0.187	2.17	1.96	1.39	0.623	6.81	
26	225.9	4.22	2.256	1.044	0.619	0.099	0.211	6.91	6.42	2.14	0.916	17.20	
27	225.9	4.89	2.918	1.040	0.626	0.099	0.188	10.85	10.30	2.73	0.955	21.20	
--- Variation: PCO ---													
28	225.9	3.51	1.514	1.050	0.630	0.107	0.215	3.95	3.53	1.52	0.812	11.66	
29	225.9	4.88	1.578	2.376	0.627	0.105	0.195	8.39	7.85	0.74	0.930	16.72	
30	225.9	4.19	1.577	1.681	0.633	0.100	0.209	6.01	5.52	1.00	0.895	14.72	
31	225.9	3.16	1.452	0.819	0.587	0.099	0.223	3.20	2.74	1.85	0.728	10.47	
--- Variation: PCH3OH ---													
33	225.9	3.80	1.650	1.190	0.651	0.121	0.525	1.02	0.75	1.55	0.659	5.50	
35	225.9	4.10	1.555	1.178	0.604	0.128	0.770	0.91	0.57	1.52	0.430	6.39	
36	225.9	3.60	1.460	1.099	0.578	0.096	0.414	2.10	1.78	1.55	0.628	11.42	
37	225.9	3.48	1.453	1.064	0.595	0.101	0.292	3.16	2.72	1.50	0.727	12.48	
38	225.9	3.34	1.466	0.973	0.663	0.102	0.142	7.47	6.76	1.58	0.857	15.33	
--- Variation: PCO2 ---													
39	225.9	3.34	1.474	0.978	0.613	0.099	0.179	4.47	3.91	1.60	0.822	11.36	
40	225.9	3.41	1.602	1.054	0.617	0.017	0.115	4.06	3.74	1.54	0.911	6.70	

DATENTABELLE SERIE B (ISOSYSTATISCHE MESSWEISE) :
(Fortsetzung)

Lauf	T	Druck		Partialdrücke, MPa					Vol.-Strom		Verhältnis		R _{exp} mol/ (h,kg)
	°C	MPa	H2	CO	N2	CO2	CH3OH	o	NI/min *	(H2/CO)o	Δ CH3OH		
--- Variation: PCO2 (fortgesetzt) ---													
41	225.9	3.31	1.491	1.024	0.618	0.033	0.142	4.44	3.90	1.56	0.868	8.99	
42	225.9	3.62	1.462	1.004	0.657	0.295	0.209	4.68	3.99	1.59	0.795	12.49	
43	225.9	4.29	1.510	1.059	0.625	0.922	0.147	5.26	4.90	1.52	0.871	9.06	
--- Variation: PH2 ---													
44	235.5	3.45	1.488	1.020	0.648	0.109	0.188	4.55	3.87	1.55	0.726	11.40	
45	235.5	4.90	2.910	0.990	0.703	0.095	0.209	12.26	11.05	2.61	0.918	25.33	
46	235.5	4.20	2.190	1.018	0.662	0.102	0.214	7.69	6.90	2.08	0.856	19.04	
47	235.5	2.96	1.036	1.053	0.595	0.098	0.182	2.32	2.11	1.07	0.470	7.04	
--- Variation: PCO ---													
48	235.5	3.43	1.476	1.002	0.645	0.107	0.211	4.36	3.57	1.74	0.682	11.95	
49	235.5	3.16	1.463	0.786	0.608	0.105	0.194	3.33	3.02	1.84	0.620	10.11	
50	235.5	4.07	1.465	1.648	0.658	0.100	0.197	6.57	5.91	1.02	0.816	15.44	
51	235.5	4.94	1.538	2.428	0.668	0.110	0.205	8.74	7.94	0.73	0.982	17.65	
--- Variation: PCH3OH ---													
52	235.5	3.32	1.463	0.952	0.683	0.106	0.119	7.76	6.98	1.60	0.808	13.31	
53	235.5	3.51	1.518	1.031	0.601	0.100	0.267	2.81	2.61	1.50	0.629	10.95	
54	235.5	3.71	1.526	1.052	0.577	0.092	0.485	1.02	0.88	1.52	0.348	6.69	
55	235.5	3.82	1.597	1.022	0.527	0.088	0.586	0.73	0.48	1.68	0.259	4.48	
--- Variation: PCO2 ---													
57	235.5	3.47	1.512	1.022	0.638	0.102	0.200	4.37	3.81	1.54	0.719	11.89	
58	235.5	3.34	1.520	1.035	0.575	0.028	0.180	2.40	2.29	1.50	0.752	6.70	
59	235.5	3.38	1.471	1.038	0.597	0.052	0.231	2.43	2.26	1.46	0.661	8.44	
60	235.5	3.53	1.468	1.009	0.623	0.206	0.219	4.40	3.88	1.55	0.669	13.12	
61	235.5	3.82	1.459	1.023	0.623	0.492	0.213	4.92	4.22	1.51	0.678	12.80	
62	235.5	4.26	1.497	1.052	0.607	0.900	0.170	5.32	4.79	1.54	0.762	10.37	
--- Variation: PH2 ---													
63	245.5	3.40	1.464	1.008	0.638	0.110	0.185	4.38	3.79	1.63	0.557	11.19	
64	245.5	4.91	2.895	0.985	0.688	0.096	0.245	11.93	10.70	2.77	0.847	29.00	
65	245.5	4.20	2.250	0.967	0.661	0.107	0.207	9.22	8.26	2.26	0.782	22.05	
66	245.5	2.90	1.058	1.010	0.593	0.100	0.137	2.89	2.69	1.11	0.375	6.84	
--- Variation: PCO ---													
67	245.5	3.42	1.453	0.995	0.663	0.113	0.209	4.08	3.59	1.58	0.487	11.91	
68	245.5	4.92	1.481	2.399	0.685	0.116	0.233	8.56	7.59	0.74	0.772	19.42	
69	245.5	4.14	1.492	1.702	0.650	0.111	0.190	6.75	6.35	1.02	0.742	15.65	
70	245.5	3.19	1.464	0.796	0.647	0.103	0.188	3.46	2.97	1.82	0.431	9.51	

DATENTABELLE SERIE B (ISOSYSTATISCHE MESSWEISE) :
(Fortsetzung)

Lauf	T	Druck		Partialdrücke, MPa				Vol.-Strom		Verhältnis		Δ CH ₃ OH	R _{exp} mol/ (h,kg)
	°C	MPa	H ₂	CO	N ₂	CO ₂	CH ₃ OH	o	NI/min *	(H ₂ /CO) _o			
--- Variation: PCH ₃ OH ---													
71	245,5	3,53	1,586	1,012	0,647	0,108	0,184	4,07	3,61	1,79	0,626	10,20	
72	245,5	3,63	1,610	1,030	0,580	0,114	0,313	2,19	1,84	1,61	0,396	8,77	
73	245,5	3,76	1,857	0,856	0,436	0,074	0,586	0,54	0,38	1,92	0,040	3,54	
74	245,5	3,93	1,743	1,143	0,796	0,122	0,144	7,51	7,25	1,58	0,785	14,20	
--- Variation: PCO ₂ ---													
75	245,5	3,40	1,502	0,965	0,623	0,103	0,181	4,04	3,64	1,59	0,571	10,49	
76	245,5	3,33	1,505	0,998	0,591	0,036	0,200	1,98	1,78	1,57	0,543	5,80	
77	245,5	3,27	1,505	1,019	0,580	0,014	0,151	2,28	1,81	1,57	0,662	4,48	
78	245,5	3,49	1,493	0,988	0,624	0,192	0,206	4,13	3,71	1,45	0,518	11,88	
79	245,5	3,96	1,549	1,003	0,626	0,585	0,203	4,45	4,11	1,60	0,565	11,41	
80	245,5	4,37	1,571	1,059	0,627	0,927	0,160	5,07	4,57	1,61	0,683	9,04	
--- Variation: I = (PH ₂ /PCO) _o ---													
82	258,0	4,91	2,974	1,058	0,619	0,103	0,159	16,68	16,14	2,61	0,850	27,82	
83	258,0	5,48	3,060	1,965	0,062	0,109	0,345	11,01	9,36	1,58	0,834	32,26	
84	258,0	5,53	3,755	1,294	0,006	0,112	0,374	10,76	9,01	2,74	0,819	33,41	
85	258,0	5,47	4,044	0,954	0,001	0,114	0,361	10,78	9,06	3,48	0,796	32,85	
86	258,0	5,51	4,280	0,785	0,000	0,118	0,330	10,83	9,30	4,97	0,798	30,34	
87	258,0	5,48	3,449	1,553	0,000	0,111	0,366	10,86	9,12	2,15	0,825	33,45	
88	258,0	5,44	3,828	1,258	0,000	0,109	0,250	15,45	14,03	2,79	0,880	34,32	

DATENTABELLE SERIE C (0,05 kg Cu/Zn/Al/Mn-KATALYSATOR, 0,35 kg PARAFFINOL BMT-15) :

Lauf	T	Druck		Partialdrücke, MPa					Vol.-Strom		Verhältnis		CH3OH	R _{exp} mol/ (h,kg)
	°C	MPa	H2	CO	N2	CO2	CH3OH	o	NI/min *	(H2/CO)o				
--- Variation: I = (H2/CO)o ---														
1	240.2	5.00	3.034	0.915	0.597	0.137	0.330	7.65	6.17	3.07	0.840	23.69		
2	240.2	5.02	3.253	0.690	0.631	0.137	0.306	7.36	6.21	4.00	0.829	22.07		
3	240.2	5.00	2.588	1.374	0.637	0.133	0.292	7.94	6.94	2.04	0.871	23.49		
--- Variation: Temperatur ---														
4	220.5	5.01	3.084	0.958	0.565	0.138	0.273	4.34	3.83	3.03	0.951	12.09		
5	230.5	5.00	3.133	0.898	0.559	0.135	0.275	6.54	5.37	3.18	0.918	17.17		
6	240.2	5.00	3.108	0.919	0.557	0.139	0.283	7.11	6.24	3.11	0.870	20.54		
7	252.7	5.00	3.043	0.932	0.590	0.136	0.285	8.14	8.01	3.10	0.767	26.71		
6	239.1	5.07	3.023	0.934	0.641	0.141	0.263	7.75	6.75	3.15	0.880	20.38		
8	259.8	5.00	3.035	0.919	0.605	0.152	0.290	9.55	8.01	3.02	0.674	26.91		

DATENTABELLE SERIE D1 UND SERIE D2 (0.05 kg KATALYSATOR Cu/Zn/Al/Mn, 0.35 kg VESTO-MAX SH-105) :

Lauf	T	Druck		Partialdrücke, MPa					Vol.-Strom		Verhältnis	Δ CH ₃ OH	R _{exp}
°C	MPa	H ₂	CO	N ₂	CO ₂	CH ₃ OH	o	NI/min *	(H ₂ /CO)o		(h,kg)	mol/	
--- Aktivitätstest ---													
1	240.0	5.02	3.080	0.931	0.614	0.145	0.239	7.50	6.80	3.07	0.891	17.20	
--- Variation: PCO ---													
2	240.0	5.10	1.273	2.894	0.637	0.117	0.178	7.38	6.57	0.50	0.846	12.15	
3	240.0	4.64	1.292	2.397	0.686	0.107	0.172	6.22	5.33	0.60	0.827	10.42	
4	240.0	4.14	1.262	1.925	0.679	0.097	0.178	4.68	4.12	0.74	0.765	9.37	
5	240.0	3.55	1.163	1.483	0.624	0.097	0.170	3.53	3.21	0.92	0.657	8.16	
6	240.0	3.05	1.208	1.007	0.598	0.097	0.150	2.90	2.32	1.28	0.589	6.05	
7	240.0	2.55	1.219	0.578	0.537	0.095	0.121	1.50	1.31	2.13	0.431	3.31	
--- Variation: PH ₂ ---													
1	240.0	4.98	3.076	0.896	0.604	0.136	0.254	7.73	6.74	3.21	0.879	18.36	
8	240.0	5.35	3.548	0.950	0.601	0.094	0.159	13.30	13.54	3.45	0.946	21.32	
9	240.0	4.91	3.041	1.044	0.547	0.057	0.235	6.38	6.14	2.83	0.902	15.64	
10	240.0	4.38	2.518	0.976	0.610	0.089	0.164	8.01	7.45	2.52	0.893	14.80	
11	240.0	3.88	2.024	0.977	0.620	0.090	0.171	5.68	5.19	2.04	0.828	12.15	
12	240.0	3.37	1.521	0.975	0.611	0.097	0.158	3.59	3.25	1.61	0.717	8.15	
13	240.0	2.86	1.005	1.010	0.588	0.107	0.141	1.90	1.74	1.08	0.442	4.58	
1	240.0	5.05	3.122	0.918	0.618	0.155	0.253	7.70	6.71	3.14	0.886	17.95	
--- Variation: Temperatur ---													
15	222.0	4.97	3.080	0.894	0.586	0.152	0.268	3.92	3.32	3.19	0.945	9.62	
16	232.0	5.00	3.077	0.899	0.606	0.152	0.280	5.21	4.37	3.16	0.908	13.17	
17	250.0	5.00	3.076	0.856	0.617	0.156	0.290	7.01	6.56	3.27	0.775	20.57	
1	240.0	5.02	3.129	0.908	0.626	0.152	0.226	7.83	6.82	3.26	0.897	16.38	
18	260.0	5.09	3.163	0.886	0.624	0.165	0.256	9.97	8.68	3.24	0.723	23.47	
19	270.0	5.00	3.085	0.874	0.639	0.160	0.250	12.05	10.01	3.24	0.566	26.94	

Beendigung der Serie D1 wegen Desaktivierung !

DATENTABELLE SERIE D2

--- Variation: PH ₂ ---													
1	252.7	4.51	2.552	0.994	0.585	0.140	0.264	5.74	5.26	2.49	0.712	17.73	
2	252.7	5.52	3.569	0.931	0.643	0.148	0.232	11.25	9.31	3.53	0.862	22.39	
3	252.7	4.91	2.987	0.986	0.577	0.154	0.228	7.95	7.27	2.96	0.817	19.31	
--- Variation: PCO ---													
4	252.7	4.60	1.246	2.408	0.642	0.157	0.151	8.19	6.14	0.49	0.716	11.41	
5	252.7	3.63	1.274	1.555	0.546	0.153	0.142	3.53	3.24	0.91	0.604	7.17	
6	252.7	4.17	1.268	1.930	0.638	0.154	0.161	4.56	4.16	0.75	0.635	9.10	
7	252.7	3.11	1.199	1.059	0.570	0.152	0.133	1.98	1.96	1.19	0.383	4.76	

Beendigung der Serie D2 wegen Überhitzung des Reaktors (Ausfall des Rührers)!

A.5 DATENBLATT ZUR METHANOLSYNTHESE (MUSTER)

DATENBLATT ZUR METHANOLSYNTHESE SERIE: B 50 g Katalysator, 350g Wachs

DATUM	28.1.87				
LAUF-NR.	65				
DRUCK/Psi	594				
TEMP./C	245.5				
DREHZ./rpm	720				
EIN:	2.25	Erläuterungen: ---,0 = Eingang ---,1 = nach Reaktor ---,* = nach Kaltabsch. ---,-1 = Messung 1 ---,-2 = Messung 2			
CO ₂ -GEHALT/%					
AUS:	2.6				
EIN:	24.6				
CO-GEHALT/%					
AUS:	22.4				
LANGEN JANAK-GC					
LH ₂ ,o-1/cm	122				
LH ₂ ,o-2/cm	120				
LN ₂ ,o-1/cm	29.5				
LN ₂ ,o-2/cm	30.5				
LCO,o-1/cm	53				
LCO,o-2/cm	54				
LH ₂ ,*-1/cm	113.2				
LH ₂ ,*-2/cm	114.6				
LN ₂ ,*-1/cm	32.8				
LN ₂ ,*-2/cm	33.7				
LCO,*-1/cm	49				
LCO,*-2/cm	49				
CH ₃ OH-GEHALT,1	0.0493				
CH ₃ OH-GEHALT,*	0.0330				
MASSE FL.PROD/g	6.73				
H ₂ O-GEHALT (GAS,1)	1.6E-3				
CH ₃ OH-GEHALT (FLUSS)	0.9562				
ANFANG					
GASUHRSTAND/1	9397				
ENDE	9669				
ANFANG					
ZEIT h:min	15:49				
ENDE	16:21				
TAGESDRUCK/Torr	751				
RAUMTEMP./C	23				
EINSTELLUNG MFM/%					
H ₂	45.2				
CO	56				
N ₂	44				
CO ₂	11.9				

Lebenslauf

Name:	Wedigo von Wedel
28.06.1957	geboren in Frankfurt am Main
1964 - 1966	Grundschule in Bremen/Oberneuland
1966 - 1968	Grundschule in Köppern/Ts.
1968 - 1975	Kaiserin-Friedrich-Schule, Gymnasium in Bad Homburg v.d.H.
1975 - 1977	Humboldtschule, Gymnasium in Bad Homburg v.d.H., Abitur
1977 - 1980	Studium der Chemietechnik an der Univer- sität Dortmund, Vordiplom
1980 - 1983	Studium des Chemieingenieurwesens an der Universität Erlangen, Hauptdiplom
1983	Diplomarbeit am Desert Research Institute in Boulder City, Nev., U.S.A. "Untersuchung der Möglichkeit zur Herab- setzung der Verdunstungsrate von der freien Wasseroberfläche eines Solarponds mit Hilfe von Oberflächenfilmen"
Januar 1984 - Mai 1984	Wissenschaftlicher Mitarbeiter auf Stipendiumbasis am Institut für Tech- nische Chemie, Technische Universität Braunschweig
Seit Mai 1984	Wissenschaftlicher Mitarbeiter von Prof. Dr. W.-D. Deckwer im Fachbereich 9, Chemie, Technische Chemie der Universität Oldenburg

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606